

# GASPHASEN- UND LÖSUNGSBASIERTE SYNTHESE VON THERMOELEKTRISCHEN MATERIALIEN

ANNA ELISABETH WEBER

geb. am 13.05.1985 in Arnsberg

UNIVERSITÄT  
DUISBURG  
ESSEN

*Offen im Denken*

Betreuer:

Prof. Dr. Stephan Schulz

Prof. Dr. Volker Buck

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften

Fakultät für Chemie  
Universität Duisburg-Essen

Essen

13. Juni 2014



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2010 bis Mai 2014 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Stephan Schulz am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 28. August 2014

Gutachter: Prof. Dr. Stephan Schulz, Prof. Dr. Volker Buck

Vorsitzender: PD Dr. Holger Somnitz





There is a theory which states that if ever anyone discovers exactly what the Universe is for and why it is here, it will instantly disappear and be replaced by something even more bizarre and inexplicable. - There is another theory which states that this has already happened.

— Douglas Adams

Für meine Eltern und Großeltern



## ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Gasphasen- und lösungsbasierte Synthese von thermoelektrischen Materialien“ selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

*Essen, 13. Juni 2014*

---

Anna Elisabeth Weber



# INHALTSVERZEICHNIS

---

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1	STRUKTUR DER ARBEIT	3
2	THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN	5
<b>II</b>	<b>Silizium/Siliziumcarbid-Multilayer</b>	<b>13</b>
3	EINLEITUNG	15
3.1	Siliziumcarbid . . . . .	15
3.2	Silizium/Siliziumcarbid-Multilayer . . . . .	18
3.3	Erzeugung dünner Materialfilme . . . . .	19
4	ZIELSETZUNG	23
5	THEORETISCHER TEIL	25
5.1	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) . . . . .	25
5.2	Stand der Forschung . . . . .	34
5.2.1	Darstellung von SiC-Dünnschichten mittels CVD-Prozess . . .	34
5.2.2	Si/SiC-Multilayer . . . . .	38
5.3	Die CVD-Anlage . . . . .	39
5.4	MOCVD-Studien . . . . .	41
5.4.1	Abscheidung von SiC-Schichten . . . . .	42
5.4.2	Abscheidung von Si-Schichten . . . . .	65
5.4.3	Abscheidung von Si/SiC-Multilayern . . . . .	70
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	77
7	EXPERIMENTELLER TEIL	81
7.1	Analytik . . . . .	81

7.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	81
7.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	81
7.1.3	Pulverdiffraktometrie (PXRD) . . . . .	81
7.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	81
7.2	Arbeitstechniken . . . . .	81
7.3	Verwendete Chemikalien . . . . .	82
7.4	MOCVD-Studien . . . . .	82
 <b>III Bismut-Tellurid Nanopartikel</b>		<b>87</b>
8	EINLEITUNG	89
8.1	Bismut-Tellurid . . . . .	89
8.2	Nanoskalige Materialien . . . . .	91
9	ZIELSETZUNG	95
10	THEORETISCHE GRUNDLAGEN	97
10.1	Stand der Forschung . . . . .	97
10.2	Erzeugung von Bismuttellurid-Nanopartikeln . . . . .	101
10.2.1	Thermolysen von Tris(dimethylamino)bismutan ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ) mit Bis(triethylsilyl)tellurid ( $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) . . . . .	101
10.2.2	Thermolysen von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Diethyl- ditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ) . . . . .	126
10.2.3	Thermolysen von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Tri- <i>n</i> -octyl- phosphantellurid (TOP-Te) . . . . .	132
11	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	141
12	EXPERIMENTELLER TEIL	147
12.1	Analytik . . . . .	147
12.1.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	147
12.1.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	147
12.1.3	Pulverdiffraktometrie (PXRD) . . . . .	147
12.1.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	147
12.1.5	NMR-Spektroskopie . . . . .	147

12.2 Arbeitstechniken . . . . .	148
12.3 Verwendete Chemikalien . . . . .	149
12.4 Synthesen der Precursoren . . . . .	150
12.4.1 Synthese von Tris(dimethylamino)bismutan . . . . .	150
12.4.2 Synthese von Tris(diethylamino)bismutan . . . . .	150
12.4.3 Synthese von Tris(ethylmethyldamino)bismutan . . . . .	151
12.4.4 Synthese von Bis(triethylsilyl)tellurid . . . . .	152
12.4.5 Synthese von Triethylbismutan . . . . .	153
12.4.6 Synthese von Tetraethyldibismutan . . . . .	154
12.4.7 Synthese von Diethylditellurid . . . . .	154
12.5 Synthesen der Nanopartikel . . . . .	155
12.5.1 Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ . . . . .	156
12.5.2 Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	158
12.5.3 Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und TOP-Te . . . . .	160
 <b>IV Analytische Methoden</b>	 <b>163</b>
13 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	165
14 ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX)	169
15 PULVERDIFFRAKTOMETRIE (PXRD)	171
 <b>V Zusammenfassung und Ausblick</b>	 <b>175</b>
 <b>VI Anhang</b>	 <b>181</b>
A VERZEICHNISSE	183
B PUBLIKATIONEN	203
C DANKSAGUNG	205
D LEBENS LAUF	207





# Teil I

## Einleitung



## STRUKTUR DER ARBEIT

---

In dieser Arbeit werden zwei Themen unabhängig voneinander bearbeitet, die in zwei Teilen dargestellt sind. Der erste Teil behandelt die Darstellung von Silizium/Siliziumcarbid-Multilayern. Im zweiten Teil wird die Synthese von Bismuttellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )-Nanopartikeln beschrieben.

Die Einleitung (2) gibt einen Überblick über thermoelektrische Materialien und zeigt, wie Si/SiC-Multilayer und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel einzuordnen sind. In Kapitel 3 werden die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Siliziumcarbid und von Si/SiC-Multilayern beschrieben. Außerdem werden verschiedene Methoden zur Erzeugung dünner Materialfilme vorgestellt. Kapitel 4 erklärt die Zielsetzungen des ersten Teils dieser Arbeit. Nachdem in Kapitel 5 die Grundlagen der chemischen Gasphasenabscheidung erklärt wurden, folgt eine kurze Darlegung des Forschungsstands. Es wird die CVD-Anlage beschrieben, mit der die Schichten erzeugt wurden. Außerdem werden die Ergebnisse zur Herstellung von SiC- und Si-Schichten sowie von Si/SiC-Multilayern vorgestellt und diskutiert. Im experimentellen Teil (Kapitel 7) werden die verwendeten Analysengeräte und Chemikalien und die Arbeitstechniken aufgeführt. Außerdem werden die Bedingungen der durchgeführten Abscheidungen dargelegt. Kapitel 6 fasst die Ergebnisse zusammen und gibt einen kurzen Ausblick.

Kapitel 8 bildet die Einleitung für den zweiten Teil dieser Arbeit. In diesem Kapitel wird das Material  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  vorgestellt und eine Einführung in nanoskalige Materialien gegeben. Die Zielsetzungen des zweiten Teils werden in Kapitel 9 aufgeführt. Kapitel 10 gibt einen knappen Überblick über den Forschungsstand. Zudem werden die Ergebnisse zur Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln vorgestellt und diskutiert. Die Arbeitstechniken und experimentellen Daten sind in Kapitel 12 aufgeführt. Es werden die Synthesen der Precursoren und der Nanopartikel beschrieben. In Kapitel 11 sind die Ergebnisse der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanopartikelsynthesen zusammengefasst.

Die Grundlagen der analytischen Methoden werden in Teil IV erklärt.

Abschließend gibt Teil V eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit.

## THERMOELEKTRISCHE MATERIALIEN

---

Eine der größten Herausforderung des 21. Jahrhunderts ist, die stark steigende Energienachfrage durch umweltfreundliche Methoden zu decken. Diese Herausforderung und die Endlichkeit der fossilen Brennstoffe steigert das Interesse an effektiven Methoden zur Stromerzeugung. In diesem Zusammenhang werden erneuerbare Energien, wie Solar- und Windenergie und die Energiegewinnung aus Biomasse, erforscht. Zusätzlich stehen thermoelektrische Materialien im Forschungsfokus. Diese Materialien sind in der Lage, Elektrizität aus Wärme zu erzeugen. Wärme wird in vielen Prozessen als Abwärme freigesetzt oder kann durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe oder aus Sonnenenergie gewonnen werden. Mit thermoelektrischen Elementen kann diese Wärme umweltfreundlich zur Stromerzeugung verwendet werden.<sup>[1,2]</sup>

Der Einsatz von thermoelektrischen Materialien ist aufgrund ihrer geringen Effizienz bisher begrenzt. Thermoelektrische Materialien kommen als thermoelektrische Kühler sowie als thermoelektrische Generatoren zum Einsatz. Campingkühlschränke nutzen z.B. thermoelektrische Materialien zur emissions- und geräuschlosen Kühlung. Zudem gibt es Armbanduhren, die den geringen Temperaturunterschied von Körperwärme und Umgebungsluft ausnutzen, um Strom zum Betreiben der Uhr zu erzeugen. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die Raumfahrt: Thermoelektrische Materialien wurden bereits bei den Apollo-Missionen (1961-1972) zur Stromerzeugung eingesetzt und kommen heute noch in der Cassini-Sonde zum Einsatz. In der Sonde, die 1997 zum Mars gestartet ist, werden thermoelektrische Generatoren basierend auf Si/Ge-Materialien verwendet, welche die Zerfallswärme von Plutonium<sup>238</sup> als Energiequelle nutzen.<sup>[3,4]</sup>

Thermoelektrische Elemente sind aus Halbleitern aufgebaut, die zu sogenannten Thermopaaren verbunden sind. Die elektronische Struktur von Halbleitern wird am besten mit dem Energiebändermodell beschrieben. Die Energiebänder reprä-

sentieren die Summe aller Molekülorbitale, die durch die Bindungen der einzelnen Atome des Halbleiters entstehen (vgl. Abb. 2.1). Die Orbitale der Valenzelektronen bilden das Valenzband und die nicht besetzten Orbitale das Leitungsband. Aus der Bandstruktur lässt sich die Zustandsdichte, auch DOS (*density of states*) genannt, ableiten. Sie beschreibt die Besetzung der Zustände als Funktion der Temperatur.<sup>[5,6]</sup> Die Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband wird als Bandlücke  $E_g$  bezeichnet. Je nach Größe dieser Differenz können Leiter, Halbleiter und Isolatoren unterschieden werden. Bei einer sehr kleinen Bandlücke  $E_g < 0,1 \text{ eV}$ <sup>[7]</sup> oder einer Überlappung der Energiebänder spricht man von einem Leiter. Beträgt die Energiedifferenz mehr als  $4 \text{ eV}$ ,<sup>[7]</sup> liegt ein Isolator vor. Halbleiter haben eine Bandlücke, die zwischen diesen beiden Grenzzuständen liegt ( $0,1$  bis  $4 \text{ eV}$ <sup>[7]</sup>).

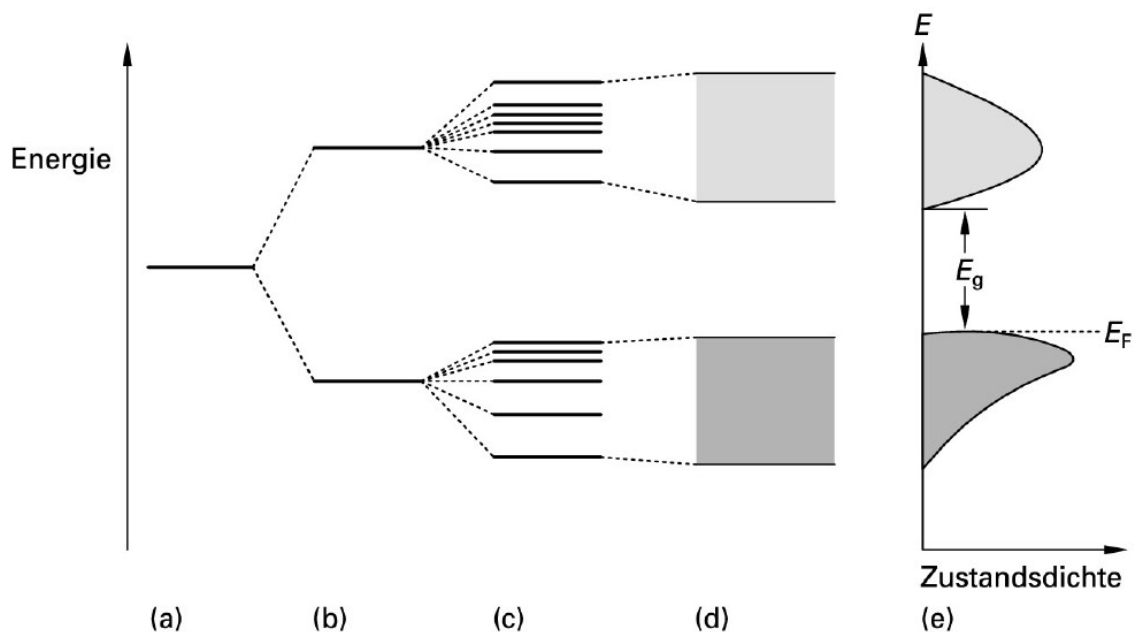


Abbildung 2.1: Orbitalenergien (a) eines Atoms, (b) und (c) eines Moleküls, (d) eines Festkörpers, (e) Zustandsdichte eines Festkörpers.  $E_F$  bezeichnet die Fermienergie und  $E_g$  die Bandlücke<sup>[6]</sup>

In einem Halbleiter können durch Energiezufuhr, die der Energie der Bandlücke entspricht, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden, wodurch es zur elektrischen Leitung kommt. Diese Energie kann in Form von Wärme oder mittels Photonen zugeführt werden. Diese Tatsache erklärt, warum die elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern bei einer Temperaturerhöhung zunimmt. Im Gegensatz dazu führt eine Temperaturerhöhung bei elektrischen Leitern zu ei-

ner Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Halbleiter werden in Eigenhalbleiter, die Element- und Verbindungshalbleiter zusammenfassen, und Störstellenhalbleiter unterteilt. Elementhalbleiter sind aus nur einem Element, z.B. Silizium oder Germanium, aufgebaut. Die wichtigsten Verbindungshalbleiter bestehen aus Verbindungen der III. und V. Hauptgruppe (III/V-Halbleiter) oder der II. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems (II/VI-Halbleiter).<sup>[5,8]</sup> Durch das Einbauen von Fremdatomen in einen Halbleiter, das sogenannte Dotieren, werden Störstellenhalbleiter erzeugt. Durch das Dotieren kann die Bandlücke und die Energie, die zum Anregen der Elektronen benötigt wird, herabgesetzt werden. Verwendet man ein Donor-Fremdatom, wie z.B. Stickstoff, Phosphor oder Arsen, erhält man einen *n*-Halbleiter. Werden dagegen Akzeptor-Fremdatome, wie z.B. Bor oder Indium eingesetzt, wird ein *p*-Halbleiter erzeugt (vgl. Abb. 2.2).<sup>[5,8]</sup>

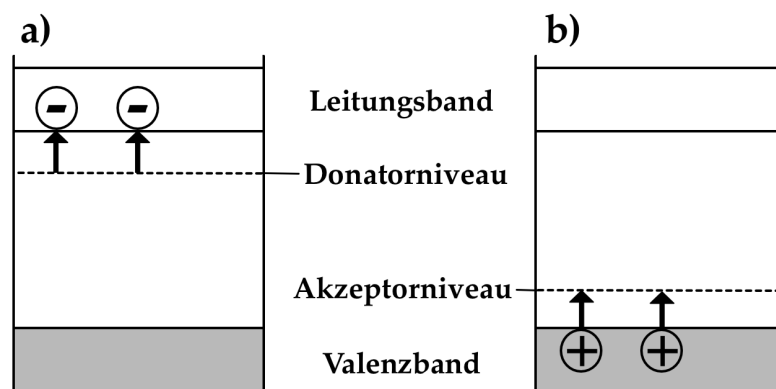


Abbildung 2.2: Störstellenhalbleiter: a) *n*-Halbleiter, b) *p*-Halbleiter

Die Grundlage für die Umwandlung von thermischer Energie in elektrische und umgekehrt bilden der Seebeck- und der Peltier-Effekt. Entsteht ein elektrischer Strom aufgrund eines Temperaturgradienten, spricht man vom Seebeck-Effekt. Der Peltier-Effekt beschreibt das Auftreten eines Temperaturgradienten infolge einer externen Stromeinspeisung. Diese Effekte werden in thermoelektrischen Generatoren (Seebeck) oder Kühlern (Peltier) genutzt (vgl. Abb. 2.3).<sup>[1,9]</sup> Die Thermopaare der thermoelektrischen Elemente bestehen aus *p*- und *n*-Halbleitern, die thermisch parallel und elektrisch in Reihe geschaltet sind.<sup>[9,10]</sup> An einer Seite sind die beiden Halbleiter durch einen Leiter mit möglichst geringem Widerstand verbunden.<sup>[10]</sup> Die Leitung des elektrischen Stroms erfolgt im *n*-Halbleiter mit Hilfe von negativ geladenen Ladungsträgern (Elektronen), wohingegen der *p*-Halbleiter den Strom über positiv geladene Ladungsträger („Löcher“, die durch das Fehlen von Elektro-

nen entstehen) transportiert. Die Effizienz eines thermoelektrischen Elements ist von den Materialeigenschaften des Halbleiters abhängig.<sup>[9]</sup>

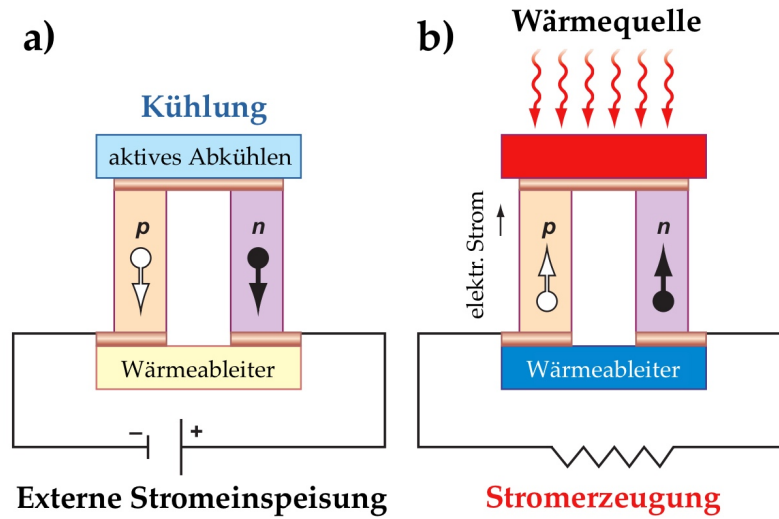


Abbildung 2.3: a) Thermoelektrischer Kühler (Peltier-Effekt) und b) thermoelektrischer Generator (Seebeck-Effekt)<sup>[9]</sup>

Der Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Elements kann durch den Carnot'schen Wirkungsgrad ( $\Delta T/T_{\text{warm}}$ ) und die materialspezifische Gütezahl  $ZT$  wie folgt berechnet werden:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_{\text{warm}}} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{mittel}}} + \frac{T_{\text{kalt}}}{T_{\text{warm}}}}$$

Der angelegte Temperaturgradient  $\Delta T$  errechnet sich aus der Differenz der Temperatur der warmen Seite ( $T_{\text{warm}}$ ) und der Temperatur des kalten Endes ( $T_{\text{kalt}}$ ) des thermoelektrischen Elements.  $T_{\text{mittel}}$  steht für die Durchschnittstemperatur, die über den Thermoarm herrscht.<sup>[1,11]</sup> Zur Zeit eingesetzte thermoelektrische Elemente haben einen Wirkungsgrad von 5-6 % bei einem  $ZT$ -Wert von 0,8.<sup>[1]</sup> Durch eine Erhöhung des  $ZT$ -Wertes lassen sich der Wirkungsgrad und die Effizienz des thermoelektrischen Elements steigern. Diese dimensionslose thermoelektrische Gütezahl ist eine spezifische Materialkonstante, anhand derer thermoelektrische Materialien beurteilt werden. Ihre Definition lautet:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$



$\alpha^2\sigma$  bildet den sogenannten Leistungsfaktor (*power factor*, PF), der sich aus der thermoelektrischen Kraft  $\alpha$  und der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  zusammensetzt. Bei Halbleitern ist die Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  die Summe der Wärmeleitfähigkeit durch Gitterschwingungen ( $\kappa_G$ ), welche auch als Phononenleitung bezeichnet wird, und der Wärmeleitung durch die Ladungsträger ( $\kappa_{el}$ ), also Elektronen und „Löcher“. Für einen hohen ZT-Wert, der auch *figure of merit* genannt wird, sollte der Leistungsfaktor hoch und die Wärmeleitfähigkeit gering sein. Nach dem Wiedemann-Franz Gesetz ist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  proportional zur Wärmeleitfähigkeit der Ladungsträger  $\kappa_{el}$ . Der Proportionalitätsfaktor ist die Lorenz-Zahl  $L$  ( $L \equiv \kappa/\sigma T$ ).<sup>[12]</sup> Der Beitrag der Phononen zur Wärmeleitfähigkeit ist von der elektrischen Leitfähigkeit entkoppelt, sodass die Ansätze zur Verbesserung der ZT-Werte von thermoelektrischen Materialien auf der Reduktion des Wärmetransports durch Phononen beruht. Diese Reduktion kann z.B. durch Nanostrukturierung realisiert werden.<sup>[1,3]</sup>

Theoretische Vorarbeiten zur Verbesserung des ZT-Wertes wurden Anfang der 1990er Jahre durch *Dresselhaus et al.* veröffentlicht. Sie konnten theoretisch zeigen, dass Multilayer (auch Übergitter oder quantum well (QW) genannt) mit einer Vielzahl an Grenzflächen (2D-Materialien) sowie Nanowires (1D-Materialien) bessere ZT-Werte besitzen als das entsprechende Bulkmaterial.<sup>[13]</sup> Diese Berechnungen wurden von *Venkatasubramaniam et al.* experimentell bestätigt. Sie zeigten an  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Multilayern, dass es an den nanoskaligen Grenzflächen zu einer vermehrten Streuung der Phononen kommt, die einen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit leisten. Durch die Streuung wird die thermische Leitfähigkeit verringert, wohingegen die elektrische Leitfähigkeit aufgrund der kleineren freien Weglänge der Elektronen nicht beeinflusst wird (vgl. Abb. 2.4).<sup>[14–16]</sup>

Die Abbildung 2.5 zeigt einen aktuellen Vergleich der ZT-Werte verschiedener Bulkmaterialien. Diese Materialien werden anhand der Höhe ihrer ZT-Werte in thermoelektrische Materialien der ersten ( $ZT \approx 1$ ), der zweiten ( $1 < ZT < 1,7$ ) und der dritten Generation ( $1,8 < ZT < 2,2$ ) eingeteilt. Die höchsten ZT-Werte liegen derzeit bei einem Wert von 2.<sup>[17]</sup>

Bei Multilayern kann der Ladungs- und Wärmetransport senkrecht oder parallel zu den wenige Nanometer dicken Einzelschichten erfolgen (vgl. Abb. 2.4). In senkrechter Richtung (*cross plane*) werden die thermoelektrischen Eigenschaften deut-

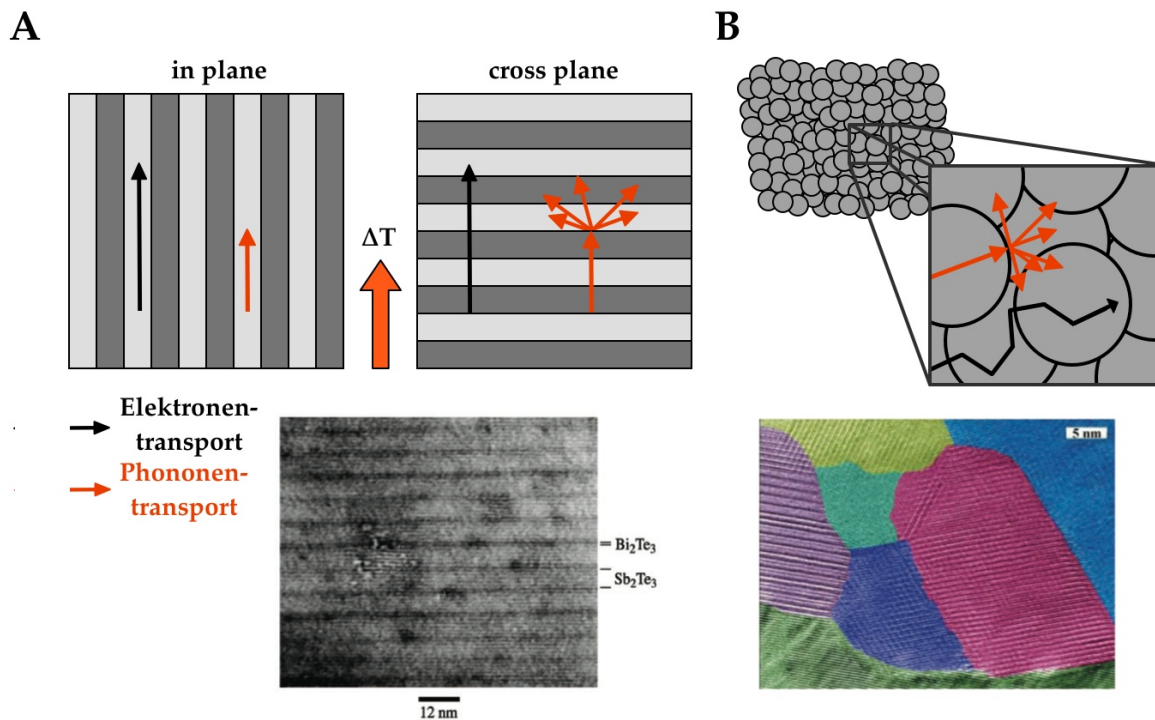


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Elektronen- und Phononentransports in Multilayern (A) und nanostrukturierten Bulkmaterialien (B) (eigene Grafik nach Nielsch et al.)<sup>[4]</sup>

lich verbessert werden, da die Phononen an den zahlreichen Grenzflächen effektiv gestreut werden und die „Löcher“ und Elektronen nahezu unbeeinflusst durch das Material transportiert werden können. Im Gegensatz dazu kommt es bei der Betrachtung parallel zu den Schichten (*in plane*) nur zu einer geringen Steigerung des ZT-Wertes, die auf eine leichte Reduktion der thermischen Leitfähigkeit zurückgeführt werden kann.<sup>[3,4]</sup>

Zusätzlich zu den Multilayern werden nanostrukturierte Bulkmaterialien im Hinblick auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Diese Materialien sind aus Nanopartikeln, die aus einem thermoelektrischen Material bestehen, aufgebaut. Diese Nanopartikel sind entweder mehr oder weniger geordnet in einer thermoelektrischen Matrix eingebettet oder sind unter hohem Druck und hoher Temperatur zu einem Pellet verdichtet worden. Durch diesen Aufbau enthält das Bulkmaterial viele Grenzflächen, an denen die Phononen gestreut werden können, sodass die thermische Leitfähigkeit verringert wird (vgl. Abb. 2.4).<sup>[1-4,18]</sup>

Je nach Anwendungstemperatur kommen verschiedene Halbleiter zum Einsatz, da der maximale ZT-Wert vom Material und von der Temperatur abhängig ist. Bei

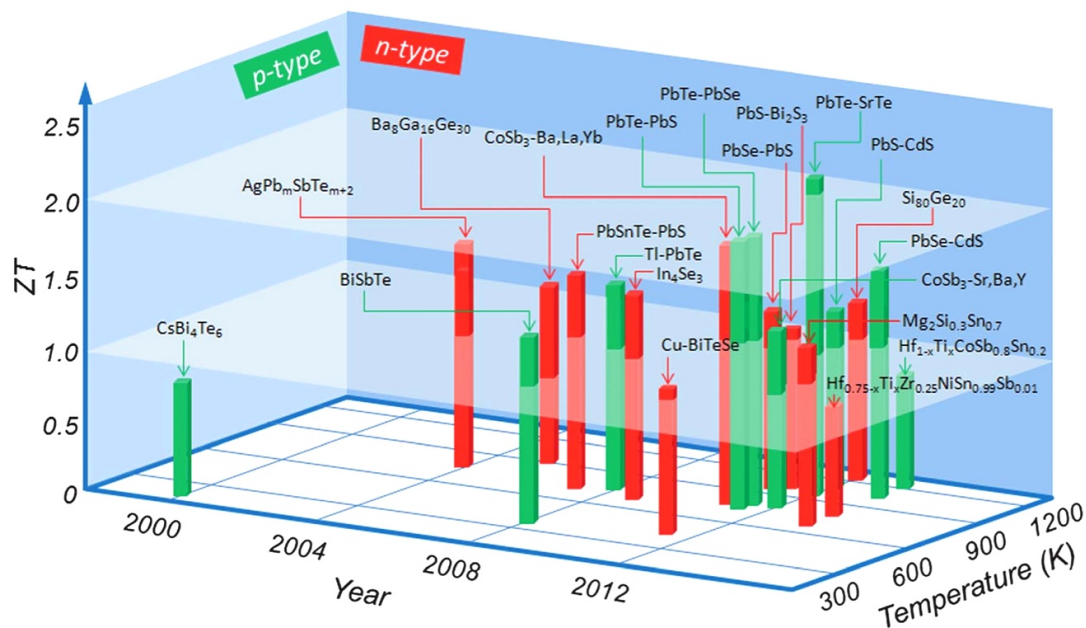


Abbildung 2.5: ZT-Werte verschiedener Bulkmaterialien in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Jahr ihrer Entdeckung<sup>[17]</sup>

niedrigen Temperaturen (-200 bis 0 °C) werden Elemente der V. Hauptgruppe (Sb, Bi) und deren Legierungen (z.B. BiSb) verwendet. Liegt die Anwendungstemperatur im Bereich der Raumtemperatur, kommen überwiegend Verbindungen der V. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems auf Basis von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zum Einsatz (z.B.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oder Mischkristalle aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ). Im mittleren Temperaturbereich (280 bis 430 °C) werden PbTe-Legierungen und entsprechende Mischkristalle eingesetzt (z.B. TAGS  $((\text{AgSbTe}_2)_{1-x}(\text{GeTe})_x)$  und LAST  $(\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{2+m})$ ). Für hohe Temperaturen (bis 1100 °C) eignen sich SiGe-Legierungen.<sup>[3]</sup> Diese Legierungen werden zusammen mit Silizium in Si/SiGe-Multilayern in thermoelektrischen Elementen für Hochtemperaturanwendungen als *n*-Halbleiter eingesetzt. *Jovanovic et al.* konnten zeigen, dass Si/SiC-Multilayer die guten thermoelektrischen Eigenschaften der Si/SiGe-Multilayer noch übertreffen.<sup>[19,20]</sup>

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist schon lange als thermoelektrisches Material bekannt. Bereits Mitte der 1950er Jahre erkannten *Goldsmid et al.* sein Potential.<sup>[21]</sup> Bis heute bildet es die Grundlage für viele thermoelektrische Materialien<sup>[22]</sup> und ist zusammen mit verwandten Materialien die dominierende Verbindung.<sup>[4]</sup> Als *n*-leitendes Material wird  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  häufig in Kombination mit dem *p*-leitenden Material  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  in thermoelektrischen Elementen eingesetzt. Zudem gehört  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zusammen mit  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  zu den Materialien der zweiten Generation der topologischen Isolatoren.<sup>[23–25]</sup>



## Teil II

### Silizium/Siliziumcarbid-Multilayer



## EINLEITUNG

---

### 3.1 SILIZIUMCARBID

Die ersten Aufzeichnungen über die Bildung von Siliziumcarbid (SiC) stammen aus den Jahren 1810 und 1821 und wurden von *Berzelius* verfasst.<sup>[26]</sup> Es war jedoch *Acheson*, der 1891 das Potential des Siliziumcarbids für industrielle Anwendungen entdeckte und untersuchte. Der Acheson Prozess wird heute noch für die Herstellung von Bulk-Siliziumcarbid eingesetzt.<sup>[27]</sup> Alternativen zu diesem Prozess zur Herstellung des Bulk-Materials sind u.a. der Lely Prozess und die Sublimation mit Keimkristall.<sup>[27–31]</sup>

Siliziumcarbid ist schon lange als Halbleitermaterial bekannt. Trotzdem beschränkte sich die Verwendung als Halbleiter bisher auf Nischenanwendungen. Diese eingeschränkte Nutzung ist darauf zurückzuführen, dass SiC lange Zeit nur in geringen Mengen in hoher Qualität erzeugt werden konnte. Erst in den späten 1980er und den frühen 1990er Jahren wurden SiC Substrate kommerziell erwerbbar, was zu einem erneuten Interesse an SiC führte.<sup>[28,29]</sup>

Siliziumcarbid kommt in vielen verschiedenen Kristallstrukturen, sogenannten Polytypen, vor. Alle Typen haben gemein, dass jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch von vier Siliziumatomen und umgekehrt jedes Siliziumatom von vier Kohlenstoffatomen kovalent gebunden ist. Die Polytypen kommen aufgrund der unterschiedlichen Schichtfolgen des Silizium-Kohlenstoff-Paares zustande. Das Paar kann die A-, B- oder C-Position einer dichtesten Packung einnehmen (vgl. Abb. 3.1). Je nach Schichtfolge kann die Kristallform hexagonal, rhomboedrisch oder kubisch sein. Die Nomenklatur der Polytypen erfolgt mit Hilfe der Anzahl der sich wiederholenden Schichten und der Kristallform (2H-SiC hat zwei sich wiederholende Schichten (AB) und eine hexagonale Kristallform). Das kubische 3C-SiC wird auch als  $\beta$ -SiC

bezeichnet, wohingegen alle anderen Polytypen mit hexagonaler und rhomboedrischer Struktur als  $\alpha$ -SiC gekennzeichnet werden.<sup>[27,28,32]</sup>

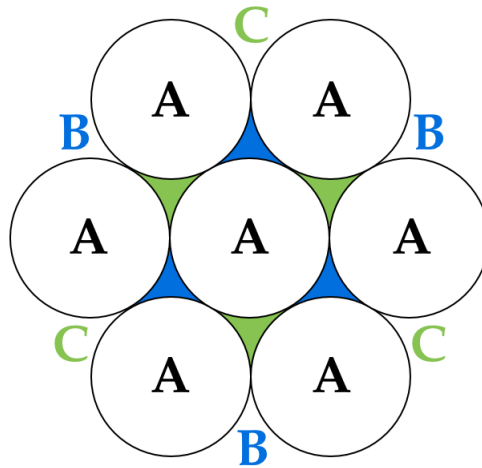


Abbildung 3.1: Mögliche Positionen in einer dichtesten Packung. Die Position des ersten Si-C-Paares ist mit A markiert. Das nächste Paar kann entweder die Position B oder die Position C einnehmen.<sup>[28]</sup>

Durch verschiedene Schichtfolgen ist es theoretisch möglich, dass SiC mehrere hundert Polytypen ausbildet. Bisher wurden mehr als 70 Polytypen nachgewiesen.<sup>[28,32]</sup> Allerdings sind nur einige Polytypen so stabil, dass aus ihnen Wafer für den industriellen Einsatz gefertigt werden können. Bisher können Wafer aus 4H- oder 6H-SiC kommerziell erworben werden. Des Weiteren existieren Wafer aus Silizium, auf denen 3C-SiC heteroepitaktisch gewachsen wurde.<sup>[28]</sup>

$\alpha$ -Siliziumcarbid hat anisotrope Materialeigenschaften. Anisotropie bedeutet, dass die Eigenschaften parallel zur c-Achse, an der entlang die Silizium-Kohlenstoff-Paare gepackt sind, von denen senkrecht zur c-Achse (in der a-Ebene) abweichen. Dieser Unterschied kann vor allem für die elektrischen Eigenschaften des  $\alpha$ -SiC beobachtet werden. Nur das kubische  $\beta$ -SiC ist isotrop; es hat die gleichen Eigenschaften entlang der und senkrecht zur c-Achse.<sup>[28]</sup>

Siliziumcarbid ist ein sehr hartes Material, wodurch es in der Industrie z.B. als Legierungsbestandteil, Schleif- und Poliermittel eingesetzt wird.<sup>[32]</sup> Die Härte nach Mohs liegt je nach Polytyp zwischen 9,0 - 9,75 und nur Diamant, kubisches Bornitrid und Borcarbid sind härter.<sup>[27,28]</sup> Diese Härte ist auf die kurze und sehr starke Bindung zwischen Silizium und Kohlenstoff zurückzuführen.



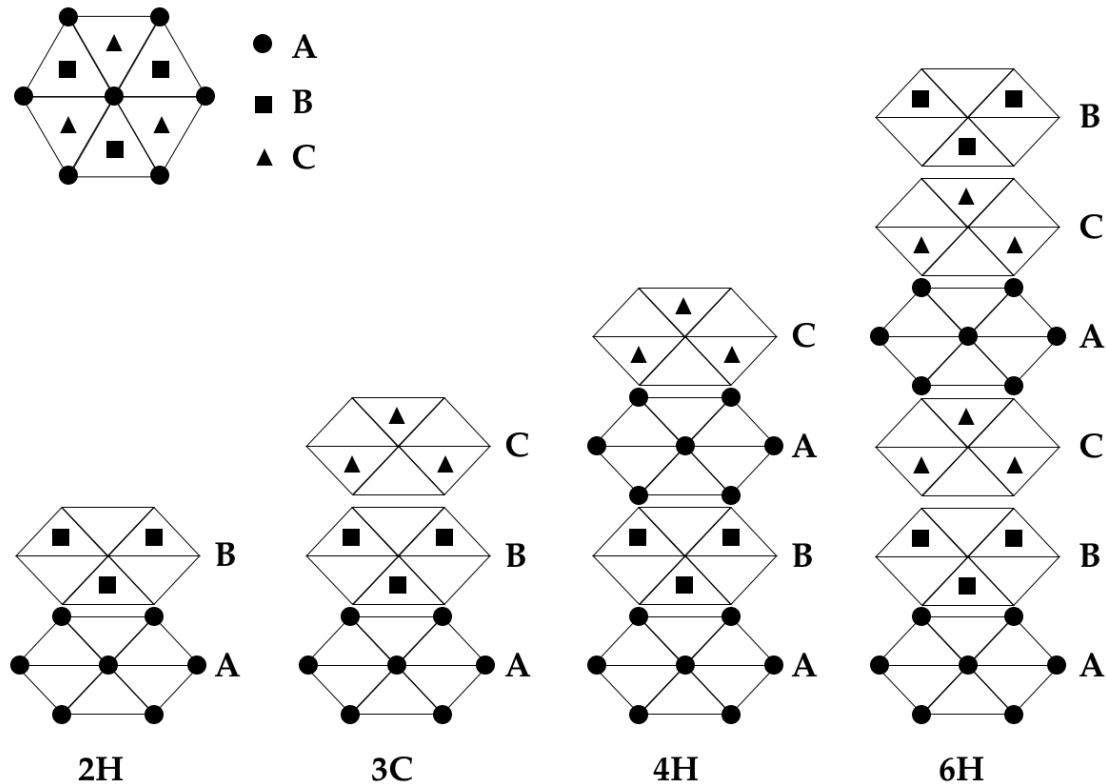


Abbildung 3.2: Einige gebräuchliche Polytypen des Siliziumcarbids<sup>[28]</sup>

SiC ist ein Halbleiter mit einer großen Bandlücke, die je nach Polytyp zwischen 2,2 und 3,4 eV liegt. Die Bandlücke beschreibt die Energie, welche notwendig ist, um ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband eines Halbleiters anzuregen. Durch Dotieren, also den Einbau von Fremdatomen in das SiC-Gitter, kann die Bandlücke beeinflusst werden. So führt die Dotierung mit Aluminium oder Bor zu einem *p*-Halbleiter und die Dotierung mit Stickstoff oder Phosphor zu einem *n*-Halbleiter.<sup>[27,28,30]</sup>

In der folgenden Tabelle 3.1 sind mechanische und elektrische Eigenschaften der drei wichtigsten Polytypen des Siliziumcarbids im Vergleich mit anderen Halbleitermaterialien aufgeführt. Trotz der Vielzahl an Polytypen erscheinen nur die beiden hexagonalen Formen 4H- und 6H-SiC und das kubische 3C-SiC für den industriellen Einsatz geeignet und werden intensiv erforscht.<sup>[28,33]</sup>

Neben den in der Tabelle 3.1 aufgeführten Eigenschaften, wie die hohe thermische Leitfähigkeit und die große indirekte Bandlücke, führen die hohe elektrische Durchschlagsspannung und die hohe Geschwindigkeitssättigung der Elektronen zur Attraktivität des Siliziumcarbids für Hochleistungs-, Hochtemperatur- und Hochfre-

Tabelle 3.1: Mechanische und elektrische Eigenschaften von SiC und anderen Halbleitern<sup>[28]</sup>

Eigenschaft	Einheit	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	Diamant
Bandlücke $E_g$	eV	1,12	1,43	2,4	3,0	3,2	5,5
Bindungslänge	Å	2,35	2,45	1,89	1,89	1,89	1,54
Thermischer Ausdehn.-koeff.	$10^{-6}/K$	2,6	5,73	3,0	4,5	-	0,8
Dichte	$g/cm^3$	2,3	5,3	3,2	3,2	3,2	3,5
Thermische Leitfähigkeit $\lambda$	W/cm K	1,5	0,5	5,0	5,0	5,0	20,0
Schmelzpunkt	°C	1420	1240	2830	2830	2830	4000
Mohs Härte	-	-	-	9,0	9,0	9,0	10,0

quenzanwendungen. Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften ist Siliziumcarbid bei technischen Anwendungen eigentlich dem Silizium vorzuziehen. Allerdings scheitert der Einsatz von Siliziumcarbid an den hohen Herstellungskosten für hochqualitative, epitaktische SiC-Schichten.<sup>[30,34–36]</sup>

### 3.2 SILIZIUM/SILIZIUMCARBID-MULTILAYER

Im Jahr 1992 wurde erstmals berichtet, dass sogenannte „quantum wells“ (QW), die aus alternierenden dünnen (10 nm) Schichten bestehen, besser für die thermoelektrische Energieumwandlung geeignet seien als das entsprechende Bulk-Material.<sup>[13]</sup> Die theoretischen Berechnungen von *Hicks* und *Dresselhaus* wurden 1998 von *Ghamaty* und *Elsner* für Si/SiGe QW bestätigt.<sup>[37]</sup>

Über den Einsatz von Si/SiC-Multilayer (Schichtdicke 100 nm) als n-Halbleiter in thermoelektrischen Bauteilen berichteten *Ghamaty et al.* 2003. Ihre experimentellen Daten zeigten, dass die Effizienz eines Thermoelements besonders bei Hochtemperaturanwendungen im Vergleich zu den sonst als n-Halbleiter verwendeten Si/SiGe-Multilayern gesteigert werden kann.<sup>[19]</sup> *Jovanovic et al.* bestätigten diese Effizienzverbesserung. Sie zeigten, dass bei höheren Temperaturen der Seebeck-Koeffizient

ansteigt und der elektrische Widerstand abnimmt, was zu einem verbesserten ZT-Wert führt. Die durch Sputtern erzeugten Si/SiC-Filme waren amorph, konnten aber durch Tempern einen gewissen Grad an Kristallinität erhalten. Dieser Kristallinitätsgrad ist für die thermoelektrischen Eigenschaften der Multilayer von Bedeutung.<sup>[20]</sup> *Borca-Tasciuc et al.* zeigten, dass Si/SiC-Multilayer eine deutlich geringere thermische Leitfähigkeit aufweisen als die entsprechenden Si/SiGe-Multilayer.<sup>[38]</sup> Die thermische Leitfähigkeit sollte für thermoelektrische Materialien möglichst gering sein, damit eine hohe Effizienz des Bauteils gewährleistet werden kann (vgl. I).

Amorphe, nanostrukturierte Multilayer stehen auch wegen ihres potentiellen Einsatzes in der Optoelektronik,<sup>[39]</sup> in der Telekommunikationstechnologie<sup>[40]</sup> und als thermische und mechanische Beschichtung<sup>[41,42]</sup> im Fokus der Forschung. Sie werden teilweise als Alternative bei großflächigen Anwendungen zu kristallinem Silizium angesehen, da sie kostengünstiger bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden können.<sup>[38]</sup>

Si/SiC-Multilayer im Speziellen werden besonders in Bezug auf ihren Einsatz der Optoelektronik als Photodiode oder Photosensor untersucht. Die meist amorphen, H-terminierten Si/SiC-Systeme zeigen eine gute Sensitivität und Selektivität im UV/VIS-Bereich.<sup>[43–45]</sup> Durch die hohe Verschleißfestigkeit und die Fähigkeit, die Ausbreitung von Rissen zu unterdrücken, eignen sich Si/SiC-Multilayer auch als Schutzschicht auf optischen und elektronischen Geräten. Des Weiteren können Si/SiC-Multilayer aufgrund ihrer geringen thermischen Leitfähigkeit als thermische Barriere auf Bauelementen aufgebracht werden, die bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommen.<sup>[38]</sup>

### 3.3 ERZEUGUNG DÜNNER MATERIALFILME

Die vielseitigen Ansprüche an Werkstoffe und Verbundmaterialien, die in der Mikro- und Optoelektronik, der Photovoltaik und im Verschleißschutz eingesetzt werden, und der Trend zur Miniaturisierung fordern die Erzeugung von dünnen und ultradünnen Filmen, den substratschonenden Aufbau von dreidimensionalen Strukturen und die Synthese von nanokristallinen und nanostrukturierten Materialien. Konventionelle Präparationsmethoden stoßen bei der Herstellung dieser Materiali-

en häufig an ihre Grenzen, da es schwierig ist, die mikroskopischen mit den makroskopischen Aspekten zu vereinbaren.

Dennoch haben sich im Bereich der Erzeugung von dünnen Materialfilmen bereits mehrere chemische und physikalische Verfahren etabliert. Bei den chemischen Verfahren wird der Film durch die Reaktion eines Precursors auf dem Substrat hergestellt, während das Material bei den physikalischen Verfahren verdampft und so auf dem Substrat abgeschieden wird.<sup>[46]</sup> Zu den physikalischen Methoden zählen die Flüssigphasenepitaxie (liquid phase epitaxy, LPE), die physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition, PVD) und die Molekularstrahlepitaxie (molecular beam epitaxy, MBE). Die chemischen Verfahren umfassen die chemische Strahlepitaxie (chemical beam epitaxy, CBE), die chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) und die Gasphasenepitaxie (vapor phase epitaxy, VPE).<sup>[46]</sup>

Die LPE wird eingesetzt, um Halbleiterfilme abzuscheiden. Das gewünschte Material wird in einer Schmelze gelöst und mit dem Substrat, welches eine niedrigere Temperatur als die Schmelze hat, in Kontakt gebracht. Auf diese Weise können sehr reine, epitaktische Filme erzeugt werden.<sup>[47]</sup>

Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) besteht aus drei Schritten: Zunächst wird der Feststoff verdampft, die gasförmigen Stoffe werden anschließend zum Substrat transportiert, wo sie auf der Oberfläche kondensieren und es durch Keimbildung zum Schichtwachstum kommt. Neben der thermischen Verdampfung der Materialquelle kann das Material auch durch Sputtern auf das Substrat aufgetragen werden. Beim Sputtern wird die Materialquelle mit energetischen Ionen bombardiert, wodurch das Material verdampft.<sup>[46,48,49]</sup>

Bei der MBE werden die Elemente, aus denen der gewünschte Film bestehen soll, im Reaktor im Ultrahochvakuum unabhängig voneinander verdampft. Das kontrollierte Verdampfen führt zu Molekularstrahlen, welche sich am heißen Substrat treffen und dort die Schicht abscheiden. Durch die MBE können hochreine und hochkomplexe Filme dargestellt werden, weshalb es vor allem zur Darstellung von Halbleiterfilmen verwendet wird. Ein Nachteil ist jedoch, dass dieses Verfahren sehr langsam ist.<sup>[46]</sup>

Der Prozess der CBE ist analog zur MBE und vereint die Vorteile der MOCVD und MBE. Bei der CBE werden flüchtige metallorganische Verbindungen und gasförmige Co-Precursoren eingesetzt. Anders als bei der MBE werden die Precursoren außerhalb der Reaktors verdampft.<sup>[46,48]</sup>

Bei der Gasphasenepitaxie (VPE) und der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) handelt es sich um ähnliche Prozesse. In beiden Prozessen werden Precursoren, auch metallorganische Precursoren, eingesetzt, die verdampft werden und durch Reaktionen an der Substratoberfläche Filme bilden. Bei der VPE werden einkristalline und epitaktische Filme auf ebenfalls einkristallinen Substraten gebildet, wohingegen bei der CVD auch amorphe oder polykristalline Filme entstehen können.<sup>[48]</sup> Der CVD-Prozess wird in Abschnitt 3.1 genauer beschrieben.



## ZIELSETZUNG

---

Das Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, die drei Verbindungen Tetramethylsilan (TMS,  $(\text{Me}_4\text{Si})$ ), Triethylsilan ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) und Phenylsilan ( $\text{PhSiH}_3$ ) auf ihre Eignung als *Single Source Precursor* für die Darstellung von Siliziumcarbid-Schichten zu untersuchen. Die Herstellung der Filme sollte mittels metallorganischer Gasphasenabscheidung erfolgen. Dazu wurde eine CVD-Anlage mit einem induktiv geheizten Graphitsuszeptor verwendet.

In verschiedenen Vorversuchen sollte der Precursor ermittelt werden, mit dem stöchiometrische SiC-Filme bei möglichst niedriger Temperatur gewachsen werden können. Anschließend sollten die Abscheidebedingungen für diesen Precursor optimiert werden und der Einfluss der Substrattemperatur auf die Morphologie und Zusammensetzung der Filme untersucht werden. Des Weiteren sollte die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidedauer gezeigt werden und dadurch die Wachstumsgeschwindigkeit der SiC-Filme ermittelt werden. Es wurden verschiedene Reaktorgeometrien und deren Einfluss auf die Morphologie der SiC-Schicht untersucht.

Ein weiteres Ziel bestand darin, Silizium-Filme in derselben CVD-Anlage mit dem gasförmigen Precursor Silan ( $\text{SiH}_4$ ) auf SiC-Substraten abzuscheiden. Es war vorgesehen, die Abscheidebedingungen in Bezug auf die verwendete CVD-Anlage und die zuvor ermittelten Bedingungen der SiC-Abscheidung zu optimieren. Außerdem sollte die Abhängigkeit von Schichtdicke und Abscheidedauer untersucht werden.

Nachdem die Abscheidung von Siliziumcarbid und von Silizium optimiert wurde, sollten die beiden Prozesse kombiniert werden, um Multilayer aus alternierenden Siliziumcarbid- und Silizium-Schichten herzustellen. SiC/Si-Multilayern werden bei ausreichender Nanostrukturierung (Dicke der einzelnen Schichte ca. 10 nm) thermoelektrische Eigenschaften zugesprochen.<sup>[20]</sup> Als „proof of principle“ und aus Mangel an hochauflösenden analytischen Methoden sollten zunächst Systeme mit

alternierenden Schichten mit einer Schichtdicke zwischen 100 und 400 nm erzeugt werden.



## THEORETISCHER TEIL

---

### 5.1 CHEMISCHE GASPHASENABSCHEIDUNG (CVD)

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) ist eine der wichtigsten Methoden, um dünne feste Filme aus gasförmigen Precursoren durch chemische Reaktion zu erzeugen.<sup>[46]</sup> Dieses Prinzip wurde erstmals bei prähistorischen Höhlenmalereien angewendet, die mit Ruß gemalt wurden, welcher aus einer unvollständigen Verbrennung von organischen Materialien an den Höhlenwänden kondensierte.<sup>[48,50]</sup> Der erste kommerzielle Einsatz des CVD-Prozesses erfolgte bei der Produktion eines Farbpigments („carbon black“), die durch *Howarth* zum Patent angemeldet wurde.<sup>[48,51]</sup> 1855 wurde zum ersten Mal von der CVD von Metallen berichtet: *Wöhler* nutzte  $\text{WCl}_6$  für die Abscheidung von Wolfram.<sup>[52]</sup> Es folgten der Mond Prozess zur Erzeugung von reinem Nickel aus  $\text{Ni(CO)}_4$  (1890)<sup>[53]</sup> und die Abscheidung von Silizium Anfang des 19. Jahrhunderts, was bedeutend für den Einsatz von dünnen Silizium-Schichten in der Elektronikindustrie war. Weitere Anwendungen und Verbesserungen wurden vor allem durch die schnelle Entwicklung der Mikroelektronikindustrie (ab 1970) vorangetrieben.<sup>[48,50]</sup>

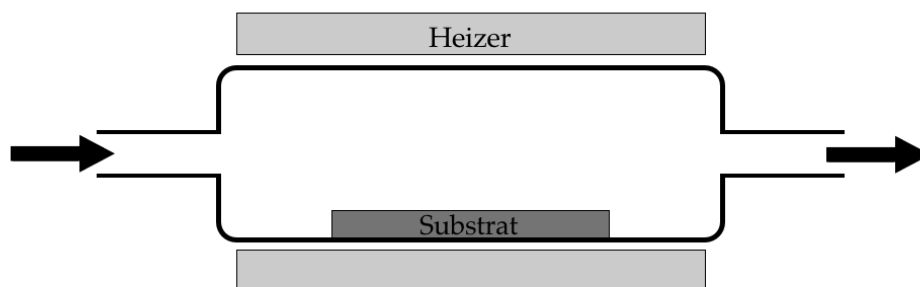
Die chemischen Reaktionen, die innerhalb des CVD-Reaktors stattfinden, sind meist endotherm; es muss Energie hinzugefügt werden, damit die Reaktion eintritt. Anhand der Energiezufuhr können verschiedene CVD-Typen unterschieden werden. Traditionell wird die thermische CVD eingesetzt. Dabei wird thermische Energie, die z.B. durch Widerstandsheizung oder Induktion erzeugt wird, genutzt, um die chemische Reaktion zu aktivieren. Alternativ kann ein Plasma verwendet werden, um die nötige Energie zu erzeugen. Bei dieser sogenannten Plasma-CVD kann die Abscheidung bei deutlich niedrigeren Substrattemperaturen stattfinden, da anstelle von thermischer Energie die kinetische Energie der Elektronen genutzt wird. Außerdem kann elektromagnetische Strahlung zur Initiierung der chemischen Re-

aktion eingesetzt werden. Die Photo-CVD macht sich hochenergetische Photonen (z.B. Laser) zu Nutze.<sup>[50]</sup>

Die thermische CVD ist im Vergleich zur PECVD (plasma enhanced CVD) ohne großen technischen Aufwand umzusetzen und wird deshalb häufig sowohl in der Industrie als auch in der Forschung und Entwicklung eingesetzt. Alle thermischen CVD-Anlagen bestehen aus den gleichen Bauteilen: einer Precursorquelle („Bub-  
bler“), Massenflussreglern, um den Gas- bzw. Precursorstrom zu steuern, dem Reaktor, in dem sich der Heizer und das zu beschichtende Substrat befinden und einem Entsorgungssystem, in dem Neben- und Abfallprodukte entsorgt werden können.<sup>[46,48]</sup>

Es gibt zwei verschiedene Reaktor-Typen, die sich durch die Beheizung des Substrates unterscheiden: (a) der Hot-Wall und der (b) Cold-Wall Reaktor. Der Aufbau ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt.

a) Hot-Wall Reaktor



b) Cold-Wall Reaktor

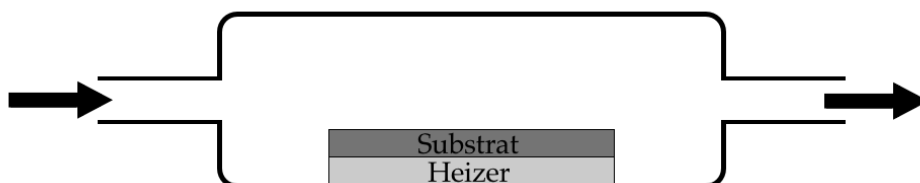


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Hot-Wall (a) und Cold-Wall Reaktors (b)<sup>[46]</sup>

Bei einem Hot-Wall Reaktor werden Substrat und Reaktorwände durch einen Röhrenofen geheizt, sodass sie die gleiche Temperatur haben. Die einfache Handhabbarkeit ist neben der Möglichkeit, mehrere Substrate gleichzeitig zu beschichten, einer der Vorteile eines Hot-Wall Reaktors. Zusätzlich können Druck und Tempe-

ratur einfach variiert werden und das Substrat in verschiedenen Orientierungen in den Precursorstrom gebracht werden. Allerdings findet aufgrund der einheitlichen Temperatur von Substrat und Reaktorwänden die Abscheidung nicht ausschließlich auf dem Substrat, sondern auch an den Reaktorwänden statt. Dadurch kommt es zu einem höheren Precursorverbrauch. Zudem können sich während des Verlaufs der Abscheidung Teile der Schicht von den Reaktorwänden lösen und auf das Substrat fallen, wodurch es zu Verunreinigungen der Schicht und Partikelbildung kommen kann. Letztere kann auch durch Gasphasenreaktionen auftreten, bei denen sich der Precursor schon in der heißen Gasphase innerhalb des Reaktors zersetzt.<sup>[46,54]</sup>

In einem Cold-Wall Reaktor wird ausschließlich das Substrat geheizt und die Reaktorwände haben eine deutlich geringere Temperatur. Dadurch können der Druck und die Temperatur innerhalb des Reaktors besser kontrolliert werden. Da die Gasphase nur direkt oberhalb des Substrats aufgeheizt wird, werden die unerwünschten Gasphasenreaktionen verringert. Außerdem findet an den kalten Reaktorwänden keine zusätzliche Abscheidung statt, wodurch der Precursoreinsatz effizienter und die Abscheiderate erhöht wird.<sup>[46,54]</sup>

Ein Precursor ist eine Vorläuferverbindung, welche ein Element des gewünschten Zielmaterials bereits enthält.<sup>[55]</sup> Die Precursoren, die in einem CVD-Prozess eingesetzt werden, sollten bestimmte Eigenschaften haben: Der „ideale“ Precursor hat einen hohen Dampfdruck, damit er bei moderater Temperatur in die Gasphase überführt werden kann und eine gute Wachstumsgeschwindigkeit der Schicht gewährleistet wird. Weiterhin sollte er stabil (lagerfähig) sein, damit sich der Precursor erst auf dem Substrat zersetzt und nicht während der Verdampfung oder des Transportes. Dazu ist es wichtig, dass eine gewisse Differenz zwischen der Temperatur der Verdampfung des Precursors und seiner Zersetzungstemperatur besteht. Die Zersetzung sollte kontrolliert erfolgen, sodass die Nebenprodukte über die Gasphase entfernt werden können und nicht als Verunreinigung in die Schicht eingebaut werden. Zur Vermeidung solcher Verunreinigungen ist außerdem eine hohe Reinheit des Precursors wichtig. Weitere Eigenschaften des „idealen“ Precursors sind: Luftstabilität, geringe oder keine Toxizität und einfache Zugänglichkeit

(durch Kauf oder Synthese). Zusätzlich sollte er möglichst ungefährliche Nebenprodukte bilden, damit diese nicht aufwendig entsorgt werden müssen.<sup>[46,48,55,56]</sup>

Der CVD-Prozess ist sehr komplex, da er aus einer Reihe von Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch an der Oberfläche des Substrates besteht. Die grundlegenden Schritte wurden identifiziert und sind in jedem CVD-Prozess gleich (vgl. Abb. 5.2): Der Precursor wird verdampft und in den Trägergasstrom eingespeist. Der Trägergasstrom sorgt für den Transport des Precursors zum Reaktor. Dort trifft er auf das heiße Substrat, wo der Precursor durch Diffusion durch die sogenannte *Boundary Layer* an die Oberfläche gelangt. Der Precursor adsorbiert an die heiße Oberfläche und wird dort durch den thermischen Einfluss in einer chemischen Reaktion zersetzt, in dessen Folge feste Bestandteile und gasförmige Nebenprodukte entstehen. Die festen Bestandteile gelangen durch Oberflächendiffusion zu den Wachstumsbereichen und tragen dort zum Filmwachstum bei. Die gasförmigen Nebenprodukte desorbieren von der Oberfläche, diffundieren erneut durch die *Boundary Layer* und werden mit Hilfe des Trägergasstroms aus dem Reaktor entfernt.<sup>[46–48]</sup>

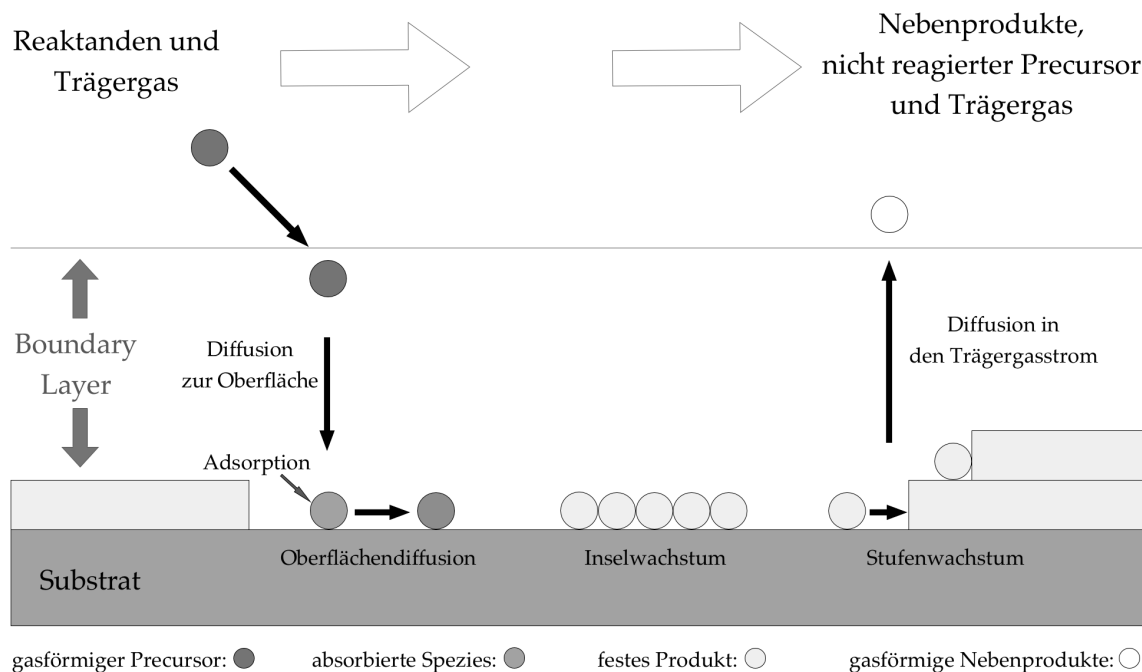


Abbildung 5.2: Grundlegende Schritte beim CVD-Prozess<sup>[50,55]</sup>

Neben den beschriebenen Reaktionen kann es auch zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen: Der Precursor kann während des Transportes zum Reaktor an den Zuleitungen kondensieren, was zu einem erhöhten Precursorverbrauch führt.

Außerdem kann sich der Precursor schon vor dem Auftreffen auf das Substrat zersetzen. Diese Gasphasenreaktionen führen zu festen Partikeln in der Gasphase, welche die Schicht verunreinigen können (Inhomogenität, Schichtrauheit). Ein weiteres Problem ist die Desorption von bereits abgeschiedenen Material.<sup>[54,56]</sup>

Zur Ausbildung der *Boundary Layer* kommt es aufgrund von unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases oberhalb des Substrates. Bei einer laminaren Strömung, die in einem CVD-Reaktor vorherrscht, ist die Strömungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche zwischen Gas und Substratoberfläche gleich null. Die Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Entfernung von dieser Grenzfläche, bis sie das Maximum der laminaren Strömung erreicht hat. Die *Boundary Layer* befindet sich genau in dem Bereich der ansteigenden Strömungsgeschwindigkeiten (vgl. Abb. 5.3).<sup>[48,50,56]</sup> Die Dicke der *Boundary Layer* ist abhängig von der Substrattemperatur, dem im Reaktor vorherrschenden Druck und vom Massenfluss der Precursoren.<sup>[56]</sup>

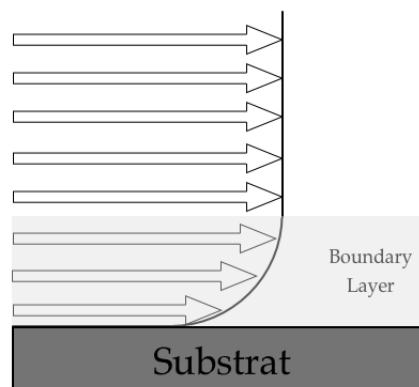
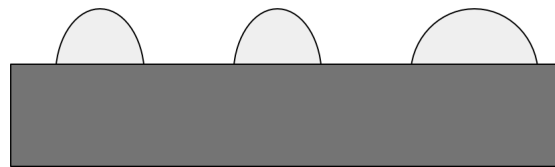


Abbildung 5.3: Ausbildung der Boundary Layer

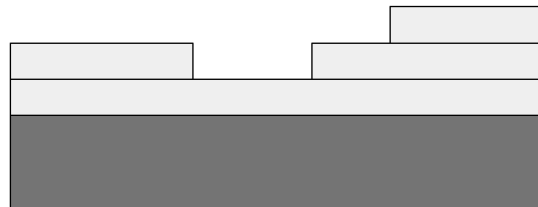
Der Mechanismus des Filmwachstums ist häufig Gegenstand der Forschung, und bisher haben sich drei verschiedene Mechanismen herauskristallisiert, die in Abb. 5.4 dargestellt sind. Es gibt dreidimensionales Inselwachstum, auch Volmer-Weber Wachstum genannt, bei dem sich Nukleationskeime direkt auf der Substratoberfläche bilden und zu größeren Inseln heranwachsen. Dieses Phänomen tritt besonders auf, wenn die schichtbildenden Moleküle stärkere Bindungen untereinander als zu den Substratmolekülen aufweisen. Ein weiterer Mechanismus ist das zweidimensionale Schichtwachstum, das auch als Franck-van der Merwe Wachstum bezeichnet wird. Die Filmmoleküle sind dabei gleich stark oder stärker an die Substratmoleküle gebunden als untereinander. Der dritte Mechanismus ist eine Kombination

der vorherigen Mechanismen und wird als Stranski-Kastanov Wachstum bezeichnet. Zunächst kommt es zu einem Schichtwachstum, bei dem eine oder mehrere Schichten gebildet werden. Diese gewachsenen Schichten haben eine andere Oberflächenstruktur als das Substrat, in dessen Folge es zum Inselwachstum kommt.<sup>[50]</sup>

a) Insel- bzw. Volmer-Weber Wachstum



b) Schicht- bzw. Franck-van der Merwe Wachstum



c) Stranski-Kastanov Wachstum

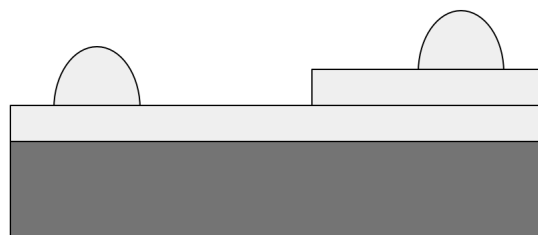


Abbildung 5.4: Wachstumsmechanismen: a) Inselwachstum, b) Schichtwachstum und c) Stranski-Kastanov Wachstum<sup>[50]</sup>

Es gibt viele Faktoren bei der CVD, die das Filmwachstum und damit die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflussen können. Dazu gehören u.a. die Substrattemperatur, der vorherrschende Druck im Reaktor, die Zusammensetzung der Gasphase etc. Die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur wurde intensiv am Wachstum von GaAs aus  $\text{Me}_3\text{Ga}$  und  $\text{AsH}_3$  erforscht und kann auch auf andere Systeme übertragen werden.<sup>[48,50]</sup>

Trägt man die Wachstumsrate gegen die Temperatur auf, können drei verschiedene Regionen unterschieden werden (vgl. Abb. 5.5). Bei niedrigen Temperaturen erkennt man bis zu einer Grenztemperatur einen Anstieg der Wachstumsgeschwindigkeit. Das Wachstum ist in diesem Bereich durch die Kinetik der chemischen

Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch auf der Oberfläche bestimmt, sodass man vom kinetisch-kontrollierten Bereich spricht. Die Wachstumsgeschwindigkeit steigt exponentiell mit der Substrattemperatur und kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden:<sup>[46,48,50]</sup>

$$\text{Wachstumsgeschwindigkeit} \propto e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

$E_A$  entspricht dabei der Aktivierungsenergie,  $T$  der Temperatur und  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante.

Wird die Temperatur des Substrates weiter erhöht, ist die Wachstumsgeschwindigkeit durch den Massentransport bzw. durch die Diffusion der Precursor-Moleküle durch die *Boundary Layer* bestimmt. Somit ist die Wachstumsgeschwindigkeit in diesem Bereich, der als diffusions- oder massentransport-kontrollierter Bereich bezeichnet wird, nahezu unabhängig von der Temperatur, da sich alle Precursormoleküle, die das Substrat erreichen, zersetzen.

Bei noch höherer Temperatur kommt es zu einer Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur. Dieses Phänomen kann dadurch erklärt werden, dass es zu einer vermehrten Desorption von bereits abgeschiedenem Precursor kommt. Außerdem finden wie im Hot-Wall Reaktor Gasphasenreaktionen und Abscheidungen an den Reaktorwänden statt.<sup>[46,48,50]</sup>

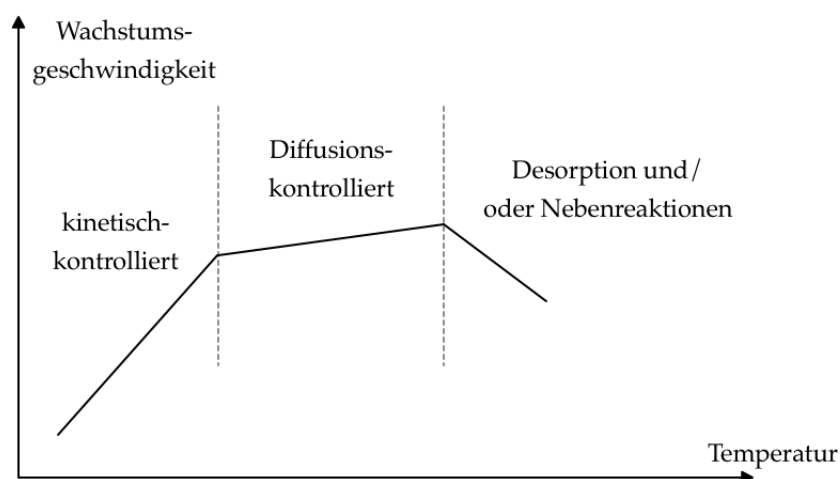


Abbildung 5.5: Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur<sup>[48]</sup>

In der klassischen CVD werden meist Elementhalogenide oder -hydride als Precursoren eingesetzt. Diese Verbindungen sind relativ stabil und benötigen eine hohe

Aktivierungsenergie für die Zersetzung. Alternativ werden metallorganische Verbindungen verwendet, die sich aufgrund ihrer kinetischen Labilität meist schon bei niedrigeren Temperaturen zersetzen. Die ersten Einsätze von metallorganischen Verbindungen in einem CVD-Prozess wurden 1960 von *Didchenko et al.* und 1962 von *Harrison* und *Tomkins* veröffentlicht.<sup>[57,58]</sup> Die Autoren nutzen metallorganische Verbindungen der Elemente der III. Hauptgruppe und Elementhydride der V. Hauptgruppe zur Erzeugung von III/V-Materialien. Die ersten Patente für die Herstellung von III/V-Verbindungen wurden 1961 und 1965 von *Monsanto Co.* angemeldet.<sup>[59,60]</sup> Allerdings waren es *Manasevit et al.*, die 1968 der Technik den Namen Metallorganische CVD (MOCVD) gaben und eine eindeutige Beschreibung für den Einsatz von metallorganischen Verbindungen in der CVD lieferten.<sup>[61,62]</sup>

Metallorganische Verbindungen enthalten organische Liganden, die direkt an ein Metallatom gebunden sind. Sie bieten ein großes Potential für die CVD, da über die Liganden ihre Eigenschaften, wie z.B. thermodynamische und kinetische Stabilität, Löslichkeit und Dampfdruck variiert werden können. Dadurch ist eine substratschonende Beschichtung aus einer Vielzahl von Materialien bei niedrigeren Temperaturen möglich.<sup>[48,55,56]</sup>

Ein Vergleich zwischen klassischer und metallorganischer CVD ist in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Neben den erwähnten Vorteilen des MOCVD gegenüber der klassischen CVD bieten metallorganische Verbindungen die Möglichkeit so genannte *Single Source Precursoren* zu verwenden. Diese Precursoren werden bei der Abscheidung von Schichten verwendet, die aus mehreren Elementen bestehen sollen. Im Vergleich zum *Dual* oder *Multiple Source Ansatz*, bei dem zwei oder mehrere Precursoren eingesetzt werden, enthält der *Single Source Precursor* die (stöchiometrische) Elementzusammensetzung der Schicht bereits auf molekularer Ebene. Die Bindung zwischen den Elementen muss während der Abscheidung des Films nicht erst gebildet werden, sodass meist niedrigere Substrattemperaturen ausreichen, um den gewünschten Film zu erzeugen.<sup>[46,48]</sup>

Die Zersetzung eines metallorganischen Precursors kann unter homolytischer oder heterolytischer Bindungsspaltung stattfinden. Bei der homolytischen Spaltung wird eine kovalente Bindung so gespalten, dass je ein Bindungselektron bei den Bin-

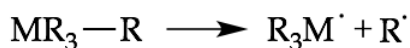


Tabelle 5.1: Vergleich von klassischer und metallorganischer CVD<sup>[55]</sup>

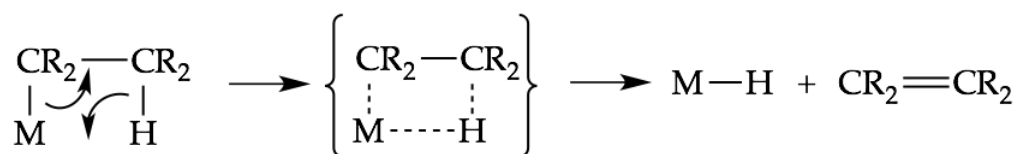
CVD	MOCVD
Precursor: binäre Elementhalogenide und -hydride; eingeschränkte stoffliche Variationsmöglichkeit	Precursor: metallorganische Verbindungen; große strukturelle und stoffliche Vielfalt
kinetisch-stabile Precursoren, hohe Aktivierungsenergien	kinetisch-labile Precursoren, niedrige Aktivierungsenergien
hohe Prozesstemperaturen (<800 °C); nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht; Abscheidungen thermodynamisch stabiler Materialphasen	substratschonende Prozessbedingungen (25 bis 600 °C); fern vom thermodynamischen Gleichgewicht; Abscheidung thermodynamisch metastabiler (neuer) Phasen möglich
auf Mehrkomponentenstrategie beschränkt	Einkomponentenstrategie möglich
selektive Beschichtung nur selten möglich	selektive Beschichtung möglich

dungspartnern verbleibt und Radikale entstehen. Im Gegensatz zur homolytischen Spaltung werden die Bindungselektronen bei einer heterolytischen Spaltung auf den elektronegativeren Bindungspartner übertragen. Eine der wichtigsten heterolytischen Spaltungen, die während eines CVD-Prozesses auftreten, ist die  $\beta$ -H-Eliminierung. Dabei wird ein  $\beta$ -H-Atom des organischen Liganden auf das Metallzentrum übertragen und ein Alken abgespalten (vgl. Abb. 5.6).<sup>[46,48]</sup>

a) homolytische Spaltung



b) heterolytische Spaltung

Abbildung 5.6: Homolytische (a) und heterolytische Spaltung (b)<sup>[63]</sup>

In Abb. 5.7 ist schematisch der Ablauf eines MOCVD-Prozesses dargestellt. Er ähnelt im Wesentlichen dem des thermischen CVD-Prozesses: Die Precursoren werden über die Gasphase zum heißen Substrat transportiert, wo sie adsorbieren und die beschriebenen Zersetzungsreaktionen (vgl. Abb. 5.6) stattfinden. Das Metall verbleibt auf dem Substrat, wo es durch Oberflächendiffusion zum Schichtwachstum beiträgt. Die organischen Liganden werden im Idealfall desorbiert und mit Hilfe des Trägergasstromes aus dem Reaktor entfernt. Falls die Zersetzung nicht vollständig abläuft oder die organischen Reste nicht desorbieren, kann es zu Verunreinigungen der Schicht, z.B. durch Kohlenstoffeinbau kommen.<sup>[54]</sup>

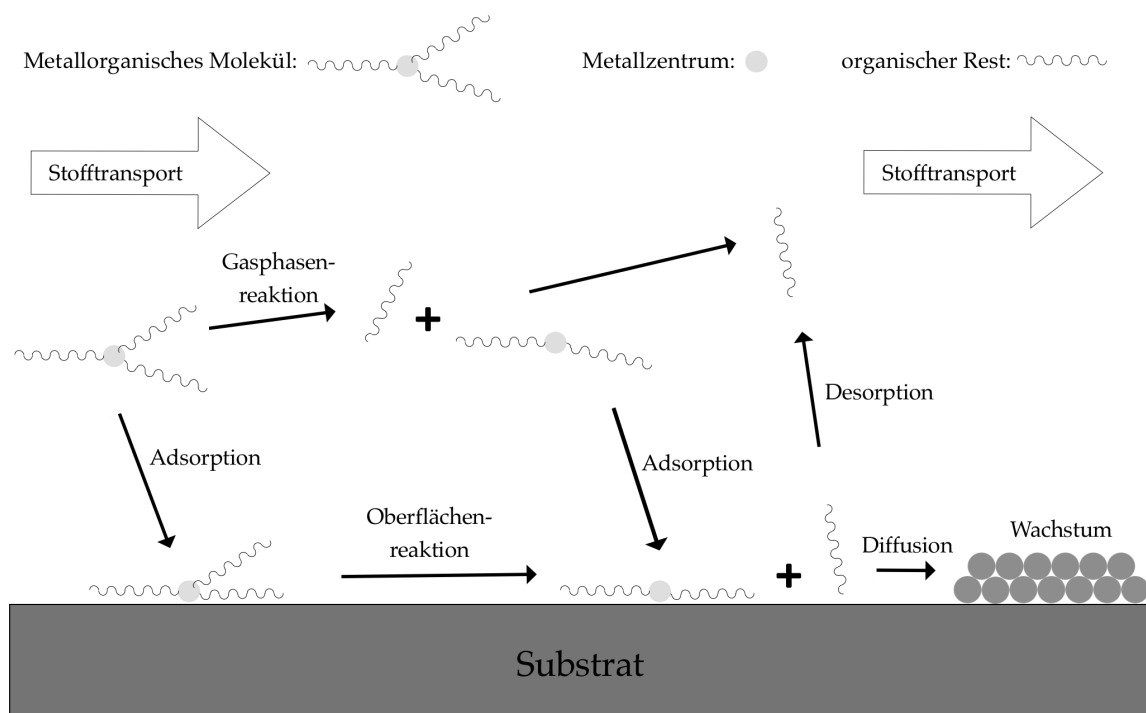


Abbildung 5.7: Grundlegende Schritte im MOCVD-Prozess<sup>[49,54]</sup>

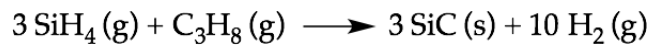
## 5.2 STAND DER FORSCHUNG

### 5.2.1 Darstellung von SiC-Dünnschichten mittels CVD-Prozess

Der CVD-Prozess wird seit den 1960er Jahren zur Erzeugung von Siliziumcarbid-Filmen eingesetzt und ist bis heute eine der meist genutzten Techniken zum Wachstum von epitaktischem SiC.<sup>[29,30]</sup> Es werden im allgemeinen drei verschiedene Reaktortypen für die Abscheidung von SiC mittels CVD verwendet: a) ein horizontaler Hot-Wall Reaktor, b) ein horizontaler Cold-Wall Reaktor und c) ein vertikaler Cold-Wall Reaktor.<sup>[28,29]</sup>

Die gebräuchlichsten Precursoren sind Silan ( $\text{SiH}_4$ ) als Siliziumquelle und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) als Kohlenstoffquelle. Diese Precursoren werden entsprechend dem gewünschten Polytyp im Wasserstoff-Trägergasstrom in einem Temperaturbereich von 1200 bis 1800 °C zersetzt.<sup>[28,29,64–66]</sup> Obwohl Silan und Propan sich schon bei niedrigeren Temperaturen im Wasserstoffstrom zersetzen (1200 °C für Silan, 800 °C für Propan), werden diese hohen Temperaturen benötigt, damit die entsprechenden Oberflächenreaktionen zur Erzeugung von SiC stattfinden, eine entsprechende Oberflächenmobilität für das Filmwachstum gewährleistet wird und die Energie für die Bildung des SiC-Polytyps ausreicht.<sup>[28,29]</sup>

Die Gesamtreaktion zur Bildung des Siliziumcarbids aus Silan und Propan lautet:<sup>[28,67]</sup>



Allerdings ist die Bildung des Siliziumcarbids komplexer, als diese Reaktionsgleichung vermuten lässt. Allendorf und Kee simulierten die Abscheidung von Siliziumcarbids aus Silan und Propan und identifizierten 83 Gasphasen- und 36 Oberflächenreaktionen bei der Bildung von SiC.<sup>[67]</sup>

Neben Silan und Propan wurden alternative *Dual Source Precursoren* untersucht: Als Siliziumquelle wurde z.B. Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) eingesetzt.<sup>[68]</sup> Als Kohlenstoffquelle dienten weitere leichte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methan ( $\text{CH}_4$ ),<sup>[69]</sup> Acetylen (Ethin,  $\text{C}_2\text{H}_2$ )<sup>[70]</sup> oder Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ). Beim Wachstumsprozess unter Verwendung dieser Precursoren kommt es ebenso wie beim Einsatz von Silan und Propan zur Bildung von Silizium-Tröpfchen, die auf das Substrat fallen. Obwohl diese Tröpfchen wieder verdampfen, kann kein epitaktisches Wachstum in einer für die Industrie ausreichenden Qualität gewährleistet werden. Neben der Möglichkeit, die Temperatur zu erhöhen oder den Druck zu vermindern, können Halogenverbindungen eingesetzt werden, um die Bildung der Si-Tröpfchen zu verhindern. Da Halogene stärker an Silizium binden als Silizium an sich selbst, können sich keine Si-Tröpfchen mehr ausbilden. Von den halogenierten Verbindungen sind die chlorierten Verbindungen am besten für das Wachstum von SiC geeignet. Sie sind kommerziell verfügbar, bilden keine stark korrosiven Nebenprodukte und die Bindungsstärke zum Silizium ist ausreichend, um die Bildung der Tropfen effektiv zu unterdrücken.<sup>[35]</sup>

Es wurden fünf verschiedene Möglichkeiten untersucht, Chlor in das System während der SiC-Abscheidung einzubringen: Zum Einen wird gasförmiges HCl in das System eingespeist, während weiterhin die Standardprecursoren Silan und Propan verwendet werden. Zum Anderen wird entweder die Silizium- oder die Kohlenstoffquelle durch eine entsprechende chlorierte Verbindung ( $\text{SiH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ,  $\text{CH}_x\text{Cl}_{4-x}$ ) ersetzt, während die jeweils andere Komponente einer der Standardprecursoren bleibt. Des Weiteren werden sowohl für Silan als auch für Propan entsprechende chlorierte Spezies eingesetzt. Als chlorierte Kohlenwasserstoffquelle wird vor allem Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) verwendet.<sup>[71–74]</sup> Tetrachlorsilan ( $\text{SiCl}_4$ ),<sup>[75–80]</sup> Trichlorsilan ( $\text{SiHCl}_3$ ),<sup>[81–84]</sup> Dichlorsilan ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )<sup>[85,86]</sup> und Chlorsilan ( $\text{SiH}_3\text{Cl}$ )<sup>[87]</sup> werden als alternative Siliziumquellen eingesetzt.

Außerdem besteht die Möglichkeit, Chlor über chlorierte *Single Source Precursoren* ( $\text{SiH}_x\text{C}_y\text{Cl}_z$ ) in das Reaktionssystem einzubringen.<sup>[35]</sup> Zu den wichtigsten chlorierten Precursoren, die zum SiC-Wachstum eingesetzt werden, zählen Methyltrichlorsilan (MTS,  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ )<sup>[88–93]</sup> und Dimethyldichlorsilan ( $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ).<sup>[69]</sup>

Neben den chlorierten Verbindungen werden auch Carbosilane als *Single Source Precursoren* eingesetzt. *Avigal et al.* berichteten bereits 1974 von dem Einsatz von Tetramethylsilan (TMS,  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ), Diethylsilan (DES,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$ ) und Tripropylsilan (TPS,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$ ) in einem He- oder  $\text{H}_2$ -Trärgasstrom zur Darstellung von  $\beta$ -SiC-Filmen. Die Filme wurden auf einem Si(111)-Substrat in einem Temperaturbereich von 700 bis 1400 °C gewachsen. Allerdings waren die Filme durch Silizium und freien Kohlenstoff verunreinigt.<sup>[94]</sup>

1992 gelang es *Golecki et al.* einkristallines, kubisches  $\beta$ -SiC aus Methylsilan ( $\text{CH}_3\text{SiH}_3$ ) bei Temperaturen zwischen 750–900 °C heteroepitaktisch auf Si(100)-Substraten abzuscheiden. Sie nutzen ebenfalls Wasserstoff als Trärgas, was zu einer reduzierenden Umgebung innerhalb des CVD-Reaktors führt. Die gewählten Substrattemperaturen waren bis dato die niedrigsten Temperaturen, die für das erfolgreiche kristalline SiC-Filmwachstum verwendet wurden.<sup>[36]</sup>

Im folgenden Jahr berichteten *Steckl et al.* von Silacyclobutan ( $\text{c-C}_3\text{H}_6\text{SiH}_2$ ) als *Single Source Precursor* für einkristallines, kubisches  $\beta$ -SiC. Auch bei diesem Precursor war ein  $\text{H}_2$ -Trärgasstrom notwendig und vor dem eigentlichen SiC-Filmwachstum wurde die Oberfläche des Siliziumsubstrates mit Propan carbonisiert. Dadurch

wurde eine Pufferschicht aus polykristallinem SiC erzeugt, auf der das gewünschte einkristalline  $\beta$ -SiC aufgrund eines geringeren Gitterunterschieds besser wachsen kann.<sup>[95]</sup>

*Pirouz et al.* verwendeten das Hexamethyldisilan (HMDS,  $(\text{CH}_3)_6\text{Si}_2$ ) in einem zweiphasigen Schichtwachstum. In einem Trägergasstrom aus Argon und 8 % Wasserstoff wurde auf einem Si(111)-Substrat zunächst bei 1200 °C eine polykristalline SiC-Schicht gewachsen. In einem zweiten Schritt wurde darauf ein kristalliner  $\beta$ -SiC-Film bei Temperaturen von 1300 bzw. 1380 °C abgeschieden.<sup>[96]</sup>

Mehrere Arbeitsgruppen setzten 1,3-Disilabutan (DSB,  $\text{H}_3\text{Si}-\text{CH}_3-\text{SiH}_2-\text{CH}_3$ ) als Precursor für das  $\beta$ -SiC-Filmwachstum ein. *Kim et al.* wuchsen  $\beta$ -SiC-Filme auf einem Si(100)-Substrat bei Temperaturen von 900 bis 1000 °C. Dieses Wachstum gelang ihnen ohne Carbonisierungsschritt, der in der Literatur zuvor als essentiell für ein heteroepitaktisches Wachstum angesehen wurde.<sup>[97]</sup> Auch *Boo et al.* zeigten, dass die Siliziumsubstratoberfläche nicht carbonisiert werden muss, um  $\beta$ -SiC epitaktisch auf einem Si(100)-Substrat abzuscheiden. Sie bestätigten die Vermutung, dass mit steigender Substrattemperatur (700-1000 °C) die Kristallinität der 3C-SiC-Schichten zunimmt.<sup>[98]</sup> *Wijesundara et al.* nutzten DSB für die Darstellung von Stickstoff-dotierten  $\beta$ -SiC-Filmen. Als Stickstoffquelle diente Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), welches während der Abscheidung bei einer Temperatur von 850 °C mit in den CVD-Reaktor geleitet wurde.<sup>[99]</sup>

Als weiterer *Single Source Precursor* wurde Trimethylsilan ( $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ ) verwendet. *Steckl et al.* untersuchten den Einfluss des Substrats (Si(100) und Si(111)) und des Carbonisierungsschritts auf die Kristallinität und Morphologie der  $\beta$ -SiC-Schicht. Sie konnten zeigen, dass sich bei Wachstumstemperaturen von 1000-1100 °C die Kristallinität und Morphologie des Films durch die Pufferschicht verbesserten.<sup>[100]</sup>

Ein Problem bei der Darstellung von SiC-Filmen ist die Kontrolle des Polytyps der gewachsenen Schicht. Das homoepitaktische Wachstum von  $\alpha$ -SiC (4H- und 6H-SiC) wird in der Regel bei hohen Temperaturen mit den *Dual Source Precursoren* Silan und Propan durchgeführt. Für 4H-SiC ist eine Temperatur um 1650 °C erforderlich, wohingegen eine Temperatur von 1450 °C für das Wachstum von 6H-SiC ausreicht. Die Darstellung dieser  $\alpha$ -SiC-Polytypen erfolgt homoepitaktisch auf den entsprechenden kommerziell erhältlichen 4H-SiC- und 6H-SiC-Substraten.<sup>[28,29]</sup>

Beim CVD-Prozess werden in der Regel deutlich niedrigere Temperaturen für das Filmwachstum verwendet. Dabei kommt es zu Einschlüssen von  $\beta$ -SiC, welches bei niedrigen Temperaturen der thermodynamisch stabilere Polytyp ist. Um diese Einschlüsse zu vermeiden, werden fehlgeordnete 4H- und 6H-SiC-Substrate verwendet. Die Fehlordnung erfolgt für 6H-SiC  $3,5^\circ$  in  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  Richtung. Der off-Winkel liegt beim 4H-SiC-Wachstum zwischen  $5$  und  $8^\circ$ .<sup>[28,29]</sup>

Aufgrund des kommerziellen Mangels an günstigen 3C-SiC-Wafern, wird  $\beta$ -SiC meist heteroepitaktisch auf Silizium-Wafern abgeschieden. Das größte Problem dabei ist die Diskrepanz der Gitterparameter. Diese Parameter weichen 20 % voneinander ab ( $a_0(\text{SiC}) = 4,3596 \text{ \AA}$ ,  $a_0(\text{Si}) = 5,4301 \text{ \AA}$ ).<sup>[28,36]</sup> Auch die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und Siliziumcarbid haben einen 8 %-igen Unterschied ( $\gamma(\text{SiC}) = 3,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ,  $\gamma(\text{Si}) = 2,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ).<sup>[28]</sup> Diese Unterschiede führen dazu, dass es zu starkem Stress zwischen den verschiedenen Materialien kommt, wodurch Defekte und Risse auftreten können. Um diesen Stress zu umgehen, wird vor dem Abscheiden der SiC-Schicht eine Pufferschicht gewachsen. Diese Pufferschicht wird erzeugt, indem der Silizium-Wafer carbonisiert wird und so ein dünner polykristalliner SiC-Film entsteht.<sup>[28,29,101,102]</sup> Allerdings konnten *Kim et al.* und *Boo et al.* zeigen, dass bei der Verwendung des *Single Source Precursors* 1,3-Disilabutan dieser Carbonisierungsschritt nicht notwendig ist, um kristallines  $\beta$ -SiC heteroepitaktisch auf Silizium-Wafern abzuscheiden.<sup>[97,98]</sup> Der Einsatz von *Single Source Precursoren* erfordert meist eine deutlich niedrigere Substrattemperatur als die Verwendung von *Dual Source Precursoren*, um die gewünschte Schicht zu erzeugen. Deshalb wird bei der Abscheidung von Siliziumcarbid auf Silizium mit Hilfe von *Single Source Precursoren* in der Regel der bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch stabilere Polytyp  $\beta$ -SiC gebildet. Auch die Erhöhung der Substrattemperatur würde nicht zu den hexagonalen Polytypen 4H- und 6H-SiC führen. Die Gitterparameter dieser Typen weichen noch stärker von denen des Siliziums ab, sodass kein heteroepitaktisches Wachstum möglich wäre ( $a_0(6\text{H-SiC}) = a_0(4\text{H-SiC}) = 3,08 \text{ \AA}$ , Abweichung: 43 %).<sup>[28]</sup>

### 5.2.2 Si/SiC-Multilayer

Si/SiC-Multilayer stehen seit Mitte der 1990er Jahre im Fokus der Forschung. Sie wurden vor allem im Hinblick auf ihren Einsatz als Photodioden oder Photosenso-

ren untersucht. *De Cesare et al.* berichteten bereits 1995 von der herausragenden Sensitivität und Selektivität der Si/SiC Photodioden im UV/VIS-Bereich.<sup>[44]</sup> Die amorphen, hydrierten Si/SiC-Multischichten wurden mit Hilfe des PECVD-Prozesses mit Silan und Methan als Precursoren bei Temperaturen zwischen 140 und 300 °C erzeugt.<sup>[43,44,103]</sup> Unter anderem konnten sie einen Farbdetektor für drei Farben herstellen. Dazu wurden die SiC-Schichten entweder mit Phosphan (PH<sub>3</sub>) oder Boran (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) dotiert, um entsprechende *p*- oder *n*-Halbleiter zu erzeugen.<sup>[43]</sup> *Pirri et al.*, die ebenfalls die PECVD verwendeten, bestätigten diese Ergebnisse und zeigten, dass amorphe, hydrierte Si/SiC-Multilayer für den großflächigen Einsatz als Photodetektoren geeignet sind.<sup>[104]</sup>

*Wu et al.* nutzten den CVD-Prozess zur Darstellung der Si/SiC-Schichten. Sie konnten heteroepitaktische Filme auf Silizium durch RTCVD (rapid thermal chemical vapor deposition) mit den Precursoren Silan und Propan im Wasserstoff-Trägergasstrom bei Temperaturen um 1200 °C wachsen. Auf die erzeugten  $\beta$ -SiC-Filme wurde eine weitere Schicht Silizium aufgetragen. Diese Multischichten wurden hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften und als mögliche Alternative zu III-V-Halbleitermaterialien untersucht.<sup>[105]</sup>

Der Einsatz von Si/SiC-Multilayern in Solarzellen wurde von *Myong et al.* erforscht. Die verwendeten Si/SiC-Multilayer wurden mittels Photo-CVD aus den Precursoren Disilan und Acetylen im H<sub>2</sub>-Trägergasstrom gewachsen. Die amorphen, hydrierten Schichten wurden mit Boran dotiert und als Pufferschicht in Solarzellen eingesetzt. Durch die Pufferschichten konnte die Leistung der Zellen verbessert werden.<sup>[106,107]</sup>

Neben den bereits erwähnten chemischen Prozessen zur Darstellung von Si/SiC-Multilayern werden auch physikalische Prozesse eingesetzt. *Borca-Tasciuc et al.* konnten durch Sputtern (PVD) ein Multilayersystem aus 14 bzw. 8 nm dicken Si- und SiC-Schichten herstellen. Sie waren die erste Arbeitsgruppe, welche die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit dieses Systems untersuchte.<sup>[38]</sup>

### 5.3 DIE CVD-ANLAGE

Die Abscheidungen der Si- bzw. SiC-Schichten wurde in einem Cold-Wall Reaktor durchgeführt, dessen Substrathalter induktiv geheizt wurde. In der folgenden Ab-

bildung 5.8 ist die Induktionsanlage dargestellt, welche im Wesentlichen aus den Massenflussreglern zur Steuerung des Gasflusses, den Probenschleifen, die den Precursor enthalten, und dem eigentlichen CVD-Reaktor - einem Quarzglasrohr mit Graphitsuszeptor und Kupferspirale - besteht.



Abbildung 5.8: CVD-Anlage mit induktiv geheiztem Substrat

Während einer Abscheidung strömt das Trägergas, dessen Fluss durch die Massenflussregler konstant gehalten wird, durch eine Glasfritte in den Precursor. Die Fritte verteilt das Gas fein und gewährleistet somit einen kontinuierlichen Massenfluss. Das mit Precursor angereicherte Trägergas strömt über ein T-Stück in den CVD-Reaktor. Über das T-Stück hat man z.B. die Möglichkeit, weiteres Trägergas zum Verdünnen des Massenstromes einzuleiten und mehrere Precursoren parallel zu verwenden (vgl. Abb. 5.9).

Im CVD-Reaktor trifft der Precursor auf das heiße Substrat. Das Substrat ist mit Molybdän-Klemmen auf einem Graphitsuszeptor befestigt, der induktiv durch die umliegende Kupferspirale geheizt wird. Durch die induktive Heizung hat man die



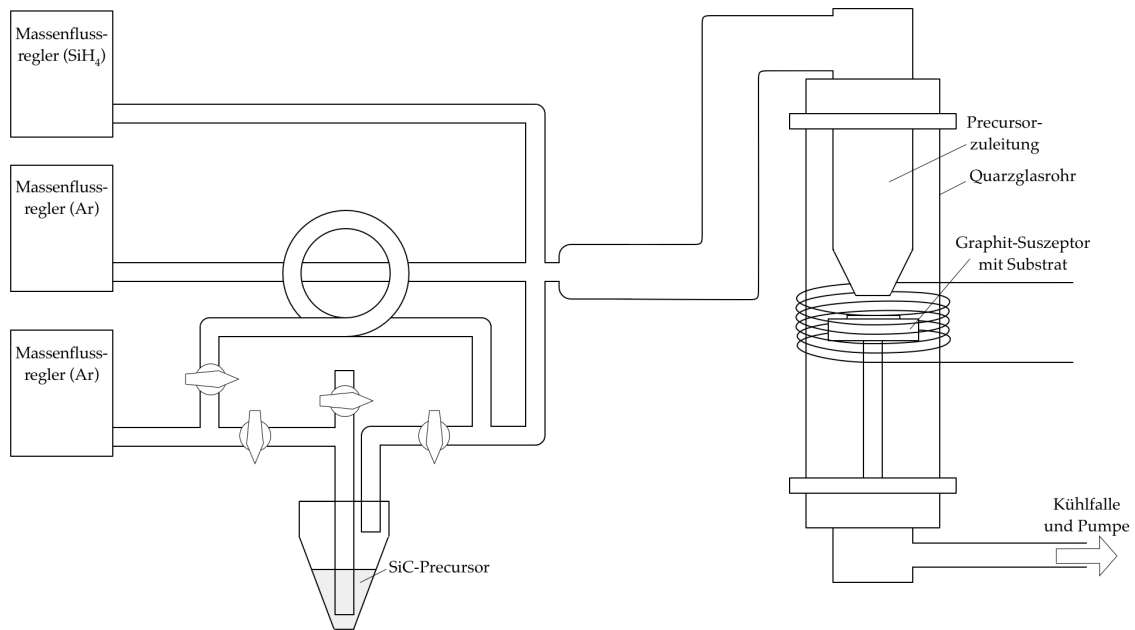


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der CVD-Anlage

Möglichkeit, das Substrat auf Temperaturen bis zu  $1200^\circ\text{C}$  zu erhitzen (vgl. Abb. 5.10).

Nicht in der Abbildung 5.8 zu erkennen sind die Kühlfalle, in der die Zersetzungsprodukte und evtl. nicht abreagierter Precursor kondensiert werden, und die Ölpumpe, die ein Vakuum von ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  mbar erzeugt.

#### 5.4 MOCVD-STUDIEN

Alle Experimente zur Erzeugung der Siliziumcarbid( $\text{SiC}$ )- und Silizium( $\text{Si}$ )-Schichten wurden in dem beschriebenen Cold-Wall Reaktor durchgeführt. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse zur Herstellung und die anschließende Charakterisierung (Morphologie, Zusammensetzung, Kristallinität) der  $\text{SiC}$ - und  $\text{Si}$ -Schichten vorgestellt. Es wird die Abhängigkeit der Schichtmorphologie und -zusammensetzung vom eingesetzten Precursor, dem Massenfluss und der Reaktorgeometrie erläutert. Es wird außerdem eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidendauer gezeigt.

Abschließend werden die Ergebnisse der Herstellung von  $\text{Si/SiC}$ -Multilayern dargestellt. Es wird ein großes Augenmerk auf die Analyse des Querschnitts bzgl. der Morphologie und Zusammensetzung gelegt.



Abbildung 5.10: Graphitsuszeptor (1000 °C) mit Substrat

#### 5.4.1 Abscheidung von SiC-Schichten

Für die Herstellung der Siliziumcarbid-Schichten wurden drei Verbindungen ausgewählt, die als Precursor für den CVD-Prozess dienen sollten:

- Tetramethylsilan ( $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )
- Triethylsilan ( $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ )
- Phenylsilan ( $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiH}_3$ ,  $\text{PhSiH}_3$ )

Alle drei Organosilan-Verbindungen sind bei Raumtemperatur flüssig und haben einen ausreichend hohen Dampfdruck. Des Weiteren sind sie kommerziell zugänglich.

#### *Vergleich der Precursoren*

Zur Ermittlung des optimalen Precursors wurden Abscheidungen bei einer Temperatur von 1100 °C mit den verschiedenen Precursoren durchgeführt. Die Abscheidungsbedingungen waren für die verschiedenen Precursoren gleich (2 sccm Argon-Fluss, 1100 °C); lediglich die Temperatur des Precursors wurde an den jeweiligen Precur-

sor angepasst, um einen vergleichbaren Massenfluss zu gewährleisten. Vorversuche zeigten, dass  $\text{Me}_4\text{Si}$  auf  $-78^\circ\text{C}$  und  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  auf  $-20^\circ\text{C}$  gekühlt werden sollten, damit der Massenfluss nicht zu hoch ist.

Die Morphologie der Oberfläche der erhaltenen Filme wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht; die Ergebnisse sind in Abb. 5.11 dargestellt. Man erkennt, dass die drei Precursoren unterschiedlich strukturierte Schichten hervorbringen. Die Oberfläche des Films, der mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  gewachsen wurde, ist im Vergleich zu den anderen Oberflächen glatt, weist jedoch Risse und Partikel auf. Beide Phänomene wurden bereits in der Literatur beschrieben: Zur Rissbildung kommt es beim Abkühlen, da das verwendete Si-Substrat und die gewachsene SiC-Schicht unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben ( $\gamma(\beta\text{-SiC}) = 3,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ,  $\gamma(\text{Si}) = 2,6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ).<sup>[28]</sup> Zur Partikelbildung kommt es, wenn sich der Precursor bereits in der Gasphase zersetzt und die Zersetzungsprodukte auf das Substrat fallen.<sup>[54,56]</sup>

Die Oberfläche der Schicht, die mit  $\text{PhSiH}_3$  erzeugt wurde, zeigt eine wulstige Struktur. Es sind längliche Verdickungen zu erkennen, die sich ungeordnet über die Oberfläche ausbreiten.

Die Schicht, die mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  gewachsen wurde, weist eine körnige Struktur auf; es ist ein dichter Kugelverbund zu erkennen. Während des Abkühlens kommt es auch bei dieser Schicht zur Rissbildung.

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte (vgl. Abb. 5.12), die mit Hilfe eines Cross-Section Polishers hergestellt wurden, zeigen keine starke Strukturierung innerhalb der Schicht. Der Querschnitt A (Precursor  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) verdeutlicht besonders gut, dass die Risse durch die komplette Schicht auftreten. In der Mitte der REM-Aufnahme erkennt man einen Riss, der sich bis zur Substratoberfläche zieht. Die Partikel, die an der Oberfläche des Substrates zu erkennen sind, können während des Abscheidungsprozesses entstanden sein, wahrscheinlicher ist jedoch, dass sie während der Querschnittspräparation auf die Schicht gelangt sind.

Auch die REM-Aufnahmen des Querschnitts B (Precursor  $\text{PhSiH}_3$ ) zeigen, dass die Schicht Risse aufweist. Die Risse ziehen sich nicht komplett durch die Schicht, sondern treten vereinzelt auf.

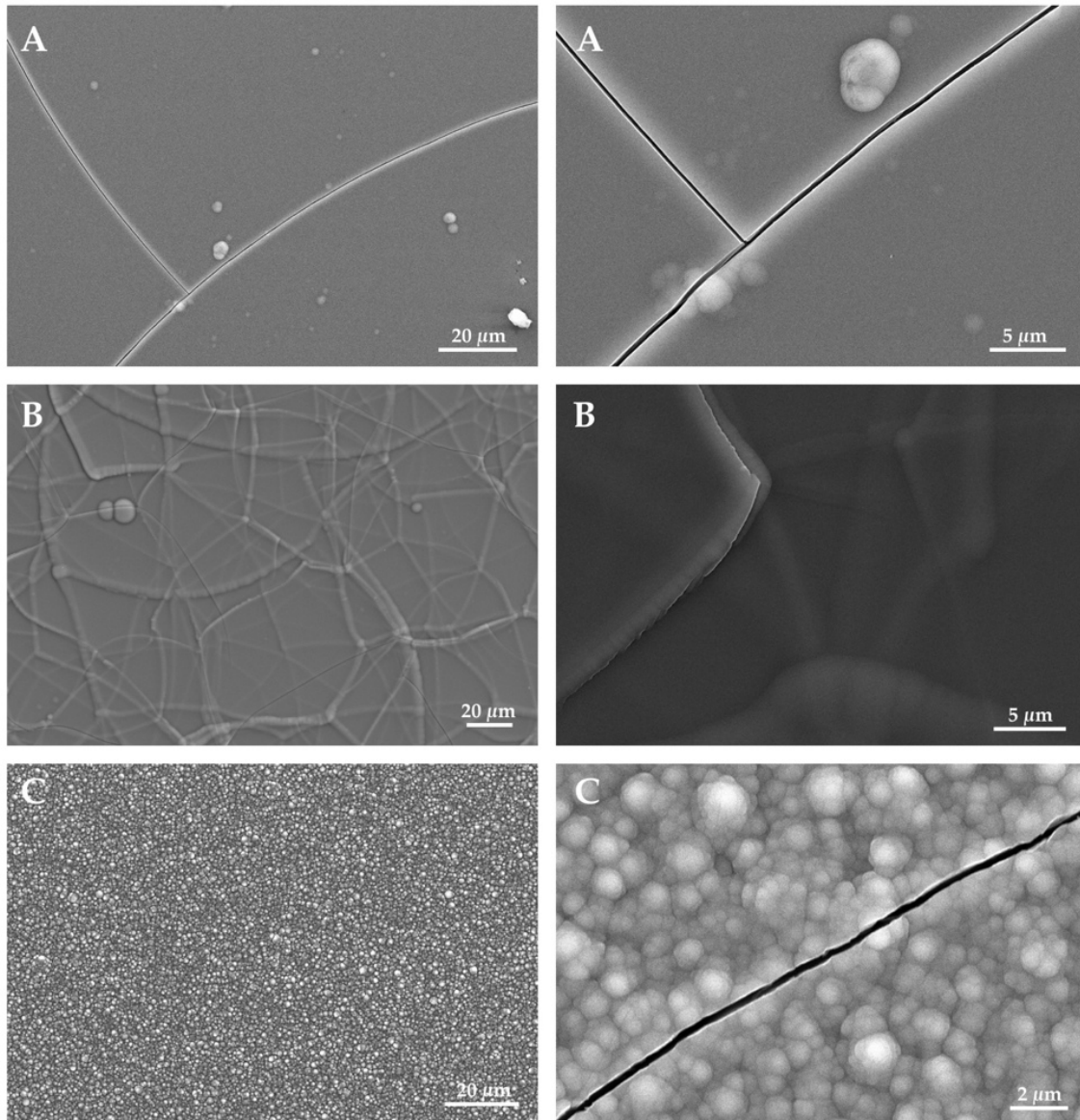


Abbildung 5.11: REM-Bilder der Oberflächen der Schichten, die mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  (A),  $\text{Ph}_3\text{SiH}$  (B) und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (C) erzeugt wurden

Querschnitt C (Precursor  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) zeigt keine Risse, da für diese REM-Aufnahme ein Ausschnitt ohne Risse gewählt wurde. Auf der REM-Aufnahme des Querschnitts C erkennt man deutlich den dichten Kugelverbund an der Oberfläche, wohingegen der Querschnitt keine deutliche Strukturierung zeigt.

Zur weiteren Charakterisierung der Schichten wurden ihre Zusammensetzungen mittels EDX bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst. In allen drei Schichten konnten sowohl Silizium als auch Kohlenstoff identifiziert werden. Zudem weisen alle einen geringen Sauerstoffanteil auf, der allerdings durch nachträgliche Oxidation der Oberfläche zustande gekommen sein kann.

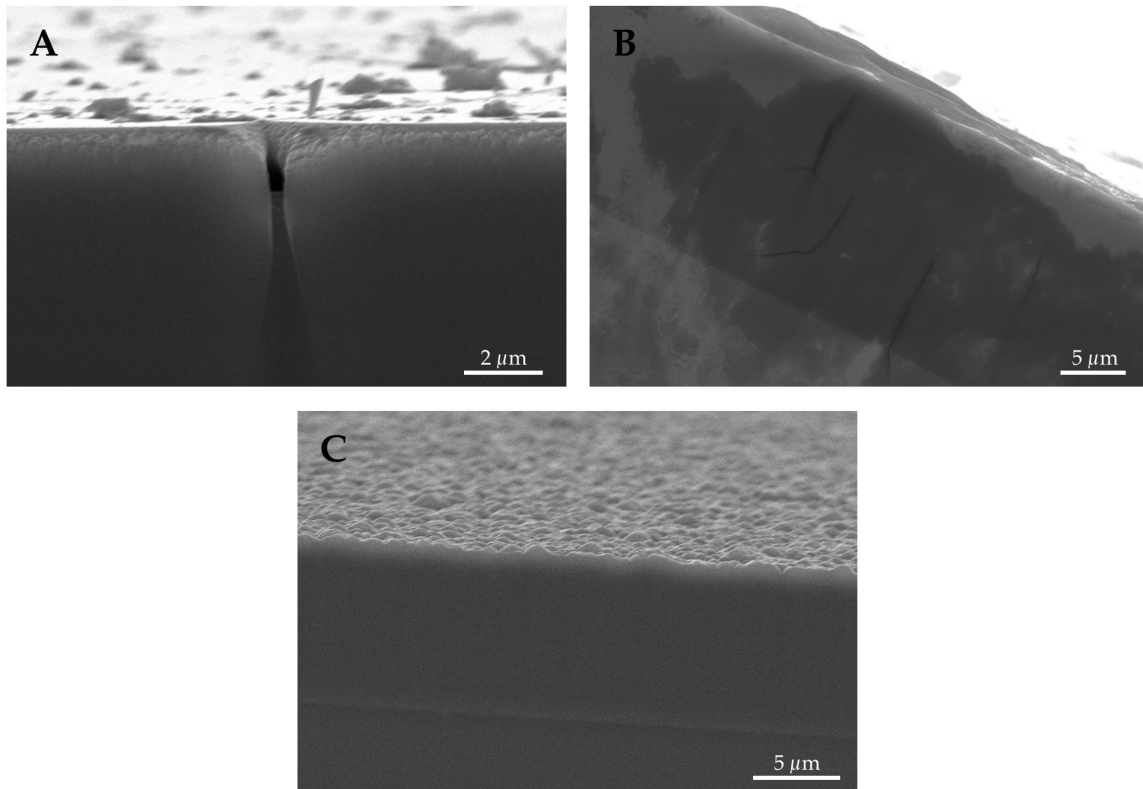


Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Schichten erzeugt mit Hilfe der verschiedenen Precursoren ( $\text{Me}_4\text{Si}$ (A),  $\text{PhSiH}_3$ (B),  $\text{Et}_3\text{SiH}$ (C))

Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Kohlenstoff/Silizium(C/Si)-Verhältnis berechnet, welches eins betragen sollte, wenn die Schicht aus reinem SiC besteht. Bei allen drei Schichten wurde ein Verhältnis größer als eins berechnet, was zeigt, dass die Schichten kohlenstoffreich sind. Besonders auffällig ist das große Verhältnis von 3,78 (Precursor  $\text{PhSiH}_3$ ). Die anderen beiden Schichten zeigen deutlich niedrigere Verhältnisse.

Tabelle 5.2: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Schichten, die mit den verschiedenen Precursoren erzeugt wurden

Precursor	Si At-%	C At-%	O At-%	C/Si
$\text{Me}_4\text{Si}$	37,99	60,09	1,92	1,58
$\text{PhSiH}_3$	20,79	78,55	0,66	3,78
$\text{Et}_3\text{SiH}$	44,61	52,51	2,88	1,18

Zur Bestätigung dieser Ergebnisse wurden EDX-Analysen der Querschnitte durchgeführt. Diese Linescans sind in Abb. 5.13 dargestellt. In allen drei Diagrammen ist ein Abfall der roten Linie zu beobachten, die den Si-Gehalt repräsentiert. Ist

ein gewisses Niveau erreicht, verläuft sie auf einem konstanten Niveau weiter. Die grüne Linie, die für den Kohlenstoffgehalt steht, verläuft gegengleich: Sie steigt zunächst bis zu einem gewissen Niveau an und verläuft dann ebenfalls parallel zur X-Achse. Der Sauerstoffgehalt, der durch die blaue Linie abgebildet wird, ist durch die komplette Schicht nahezu konstant; er steigt nur an der Oberfläche leicht an. Dieser leichte Anstieg deutet auf eine nachträgliche Oxidation der Oberfläche hin. Der Verlauf der Kurven zeigt, dass die Zusammensetzung innerhalb der Schicht konstant ist und die ermittelten Werte denen der EDX-Analyse der Aufsicht entsprechen.

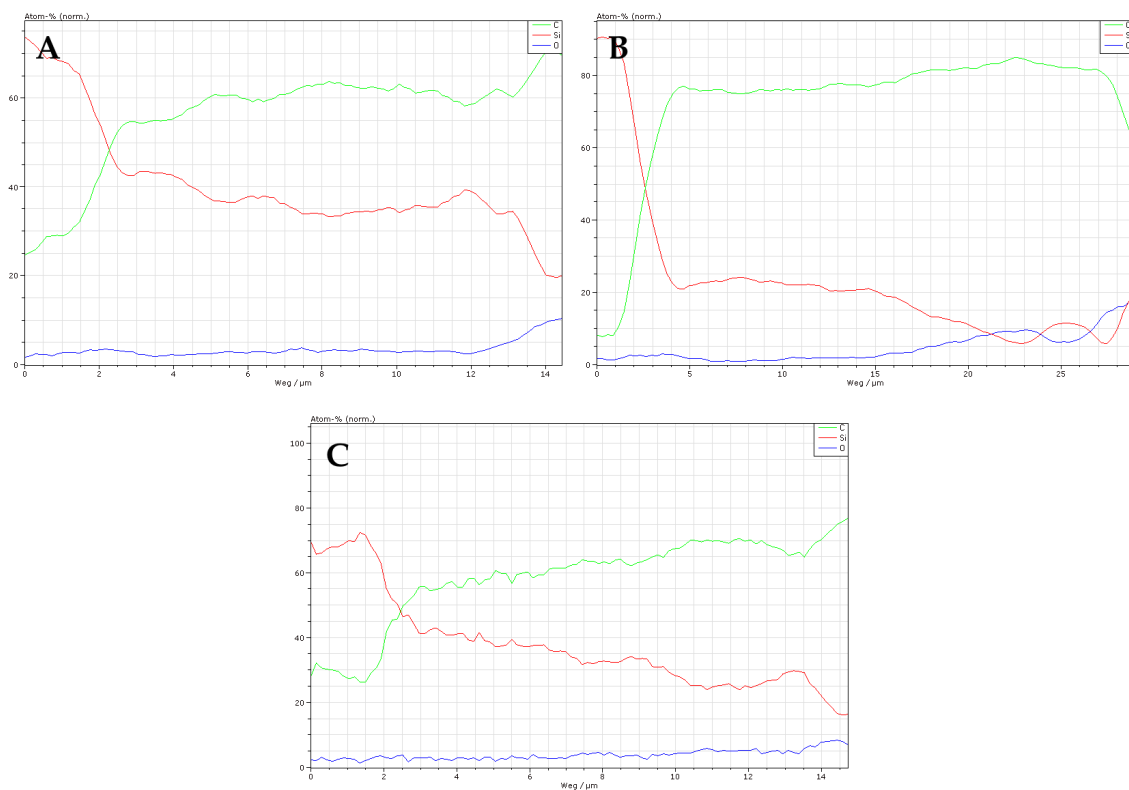


Abbildung 5.13: EDX-Linescan der Querschnitte der Schichten erzeugt mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  (A),  $\text{PhSiH}_3$  (B) und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (C). Rot: Silizium, Grün: Kohlenstoff, Blau: Sauerstoff

Die Kristallinität der Schichten wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Der Film (Precursor  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) zeigt neben Silizium-Reflexen vom Substrat kleine Reflexe, die weder einem kubischen noch einem hexagonalen SiC-Polytyp eindeutig zugeordnet werden können (vgl. Abb. 5.14). Die hexagonalen Polytypen werden erst ab höheren Temperaturen (ab  $1450^\circ\text{C}$ ) gebildet, sodass keine Reflexe für diese Polytypen erwartet wurden. Des Weiteren weichen die Gitterparameter

der hexagonalen Polytypen stark von denen des Siliziums ab (43 %), sodass kein heteroepitaktisches Wachstum möglich ist.

Im Diffraktogramm der Schicht aus  $\text{PhSiH}_3$  sind keine anderen Reflexe außer denen des Siliziumsubstrats zu erkennen (vgl. Abb. 5.15). Nur das Diffraktogramm des Films aus  $\text{Et}_3\text{SiH}$  zeigt kleine, breite Reflexe, die kubischen SiC zugeordnet werden können (vgl. Abb. 5.16).

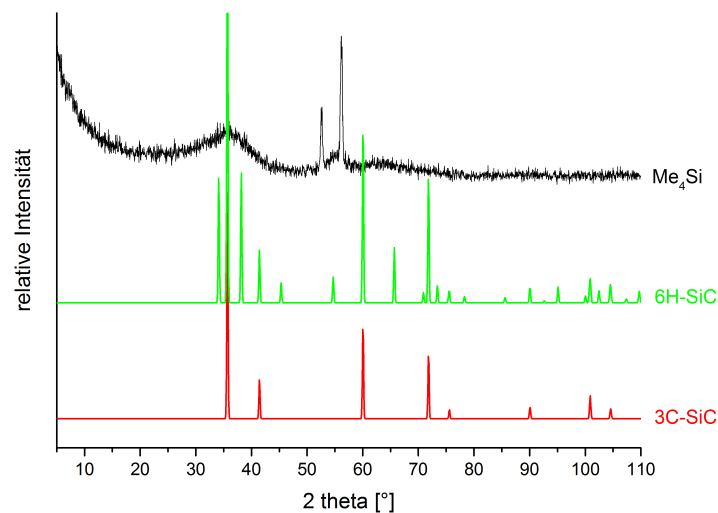


Abbildung 5.14: Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  und Referenzdiffraktogramme von  $\beta\text{-SiC}$  (rot) und  $6\text{H-SiC}$  (grün)

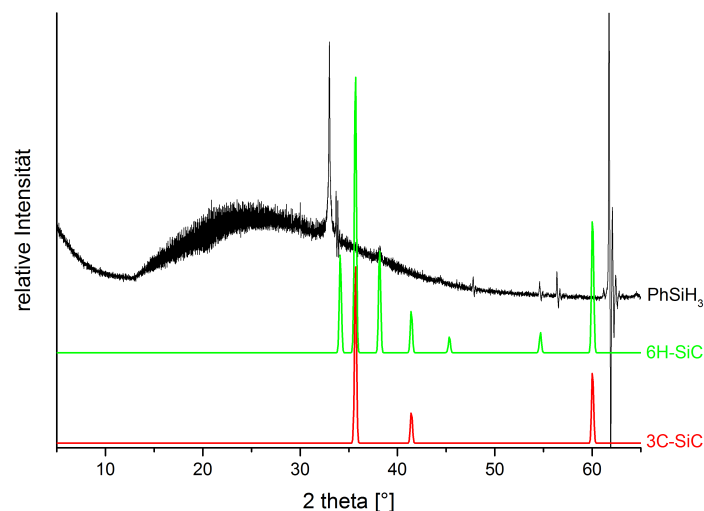


Abbildung 5.15: Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit  $\text{PhSiH}_3$  und Referenzdiffraktogramme von  $\beta\text{-SiC}$  (rot) und  $6\text{H-SiC}$  (grün)

Zur Aufklärung der Kohlenstoffmodifikation wurden Raman-Spektren von den Schichten aufgenommen. Die Raman-Spektroskopie kann zur Unterscheidung ver-

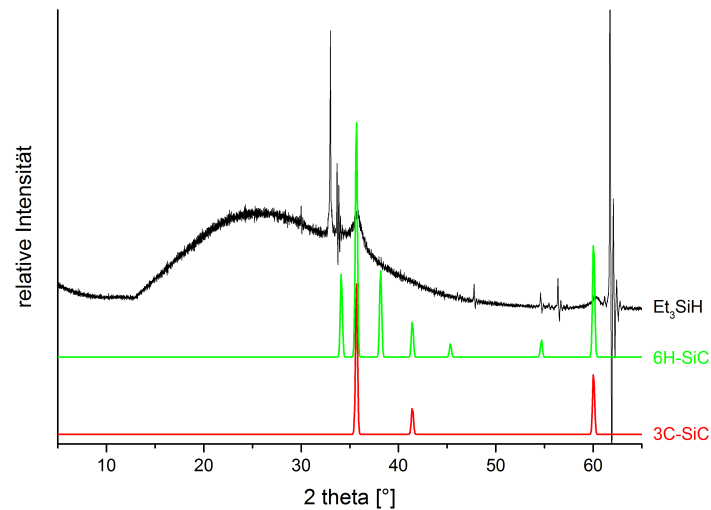


Abbildung 5.16: Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und Referenzdiffraktogramme von  $\beta\text{-SiC}$  (rot) und  $6\text{H-SiC}$  (grün)

schiedener Kohlenstoffmodifikationen und -strukturen herangezogen werden. Kristallines Graphit beispielsweise zeigt im Raman-Spektrum zwei starke Signale bei den Wellenzahlen  $1580$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$ . Diese Signale werden als G und  $\text{G}^*$ -Bande („graphitic“) bezeichnet. Die G-Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  entsteht durch planare Streck-schwingungen von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Durch den Einbau von Defektstellen in die geordnete Graphitstruktur tritt eine weitere Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum auf. Diese Bande wird D-Bande („disorder“ oder „defect“) genannt und wird durch zentrosymmetrische Streckschwingungen hervorgerufen. Sie kann z.B. in Aktivkohle beobachtet werden.<sup>[108–112]</sup> Bei amorphem Kohlenstoff sind die D- und G-Bande nicht klar aufgelöst und es ist nur eine breite Bande über den kompletten Bereich zu sehen ( $1300\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ). Auch  $\text{sp}^3$ -hybridisierter Kohlenstoff (Diamant), dessen Bande bei  $1330\text{ cm}^{-1}$  auftritt, kann durch die Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Die Raman-Spektren der SiC-Schichten, die mit den verschiedenen Precursoren gewachsen wurden, sind in Abb. 5.17 dargestellt. Zum Vergleich wurde ein Raman-Spektrum von einem SiC-Wafer aufgenommen, welches ebenfalls abgebildet ist. Das Raman-Spektrum von der SiC-Schicht, die mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  erzeugt wurde, zeigt eine breite Bande zwischen  $1250$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Diese breite Bande ist charakteristisch für amorphen Kohlenstoff. Im Spektrum sind keine Banden zu sehen, die dem Referenzspektrum von kristallinem SiC entsprechen. Das Raman-Spektrum



der SiC-Schicht, die mit  $\text{PhSiH}_3$  gewachsen wurde, zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die breite Bande zwischen  $1250$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  bestätigt die XRD-Ergebnisse; es ist amorpher Kohlenstoff entstanden. Im Raman-Spektrum des Films, der mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  erzeugt wurde, sind neben einer breiten Bande zwischen  $1250$  und  $1600\text{ cm}^{-1}$  kleinere Banden bei  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $900\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Diese kleineren Banden sind auch im Raman-Spektrum der SiC-Referenz zu erkennen. Die SiC-Schicht, für die  $\text{Et}_3\text{SiH}$  als Precursor diente, besteht somit aus kristallinem SiC mit amorphen Anteilen. Dieses Ergebnis bestätigt die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie.

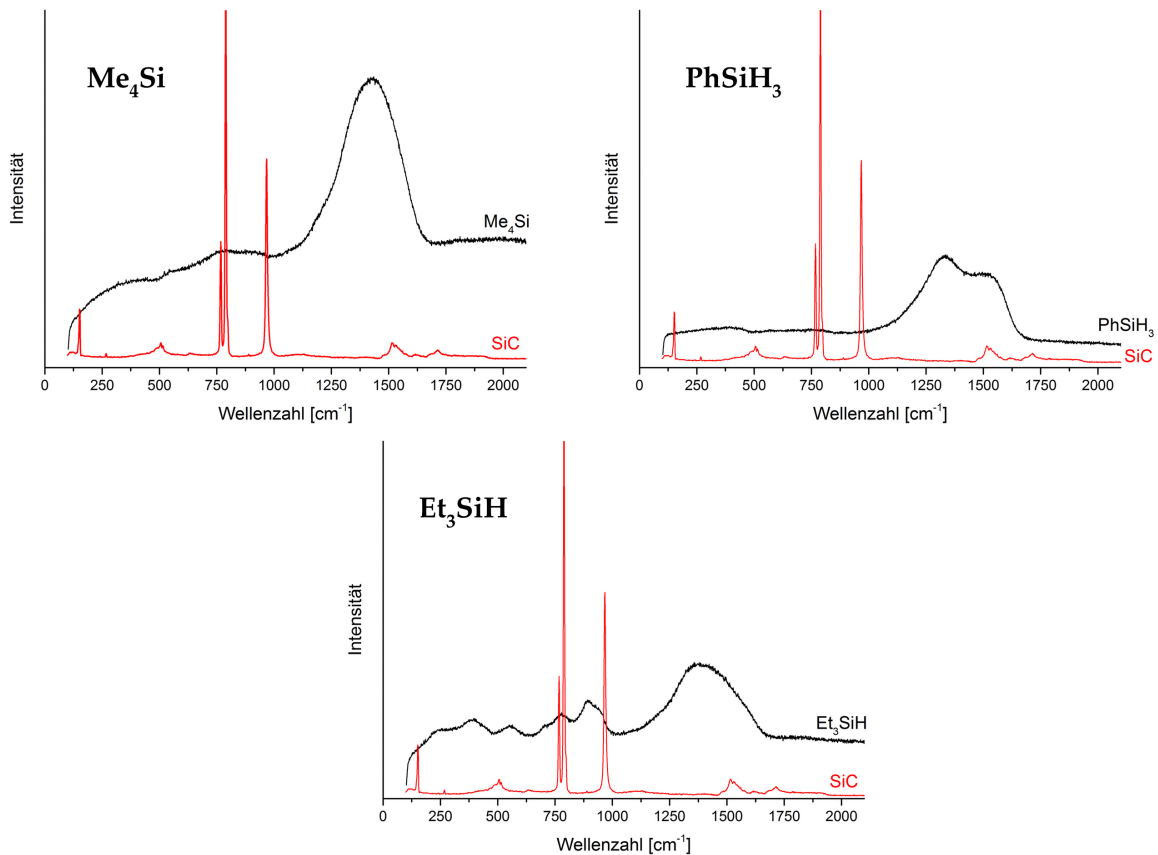


Abbildung 5.17: Raman-Spektren der SiC-Schichten (schwarz), die mit den verschiedenen Precursoren ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ,  $\text{PhSiH}_3$ ,  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) gewachsen wurden, und Referenzspektrum von SiC (rot)

Aufgrund der beschriebenen Ergebnisse wurde  $\text{PhSiH}_3$  als Precursor für die Erzeugung von SiC-Schichten verworfen. Mit diesem Precursor konnten nur kohlenstoffreiche Schichten abgeschieden werden, die keine Kristallinität aufweisen. Die weiteren Abscheideversuche wurden deshalb mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  und  $\text{Et}_3\text{SiH}$  durchgeführt.

*Temperaturabhängigkeit der Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit Tetramethylsilan ( $\text{Me}_4\text{Si}$ )*

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie und der Zusammensetzung der Schichten, die mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  gewachsen wurden, wurden Abscheidungen bei vier verschiedenen Substrattemperaturen (900, 1000, 1100 und 1150 °C) unter sonst konstanten Bedingungen durchgeführt. Die REM-Aufnahmen der Schichtoberflächen zeigen, dass alle Filme mit einer Vielzahl von Partikeln belegt sind (vgl. Abb. 5.18). Diese Partikel können durch Zersetzungsreaktionen in der Gasphase entstehen und auf das Substrat fallen.<sup>[54,56]</sup> Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden REM-Aufnahmen vom um 45° gekippten Substrat gemacht (vgl. Abb. 5.19). Auf diesen REM-Aufnahmen ist zu sehen, dass sich die Partikel an der Oberfläche des Substrats befinden.

Darüber hinaus sind bei den höheren Temperaturen (1100 und 1150 °C) wiederum Risse zu erkennen, die wahrscheinlich beim Abkühlen des Substrates entstanden sind. Die Risse sind bei einer Substrattemperatur von 1150 °C so gravierend, dass sich die Schicht am Rande vom Substrat ablöst (vgl. Abb. 5.20). Durch ein langsames Abkühlen kann diese Rissbildung größtenteils verhindert werden.

Die Analyse der Zusammensetzung mittels EDX ergibt außer für die Schicht, die bei 900 °C gewachsen wurde, einen Kohlenstoffanteil von ca. 60 At-% und einen Siliziumanteil von ca. 40 At-%. Der Sauerstoffgehalt ist in allen Schichten sehr gering und liegt bei ungefähr 2 At-% (vgl. Tabelle 5.3). Das C/Si-Verhältnis liegt bei diesen drei Schichten bei ca. 1,6 und weicht somit von dem idealen Verhältnis von eins ab. Besonders auffällig ist die Schicht, die bei der niedrigsten Temperatur gewachsen wurde. Sie hat einen deutlich höheren Silizium- (81,20 At-%) als Kohlenstoffgehalt (16,45 At-%). Die Substrattemperatur ist wahrscheinlich zu gering, um den Precursor vollständig zu zersetzen, weshalb nur wenig SiC gebildet wird. Der hohe Siliziumgehalt entsteht dadurch, dass das unter dem dünnen SiC-Film befindliche Si-Substrat in die Elementanalyse mit einfließt.

Mit dem Precursor  $\text{Me}_4\text{Si}$  ist es möglich, kohlenstoffreiche SiC-Schichten ab einer Temperatur von 1000 °C abzuscheiden. Diese Schichten zeigen im XRD jedoch weder Reflexe für kubisches noch für hexagonales SiC (vgl. Abb. 5.21). Da hexagonale

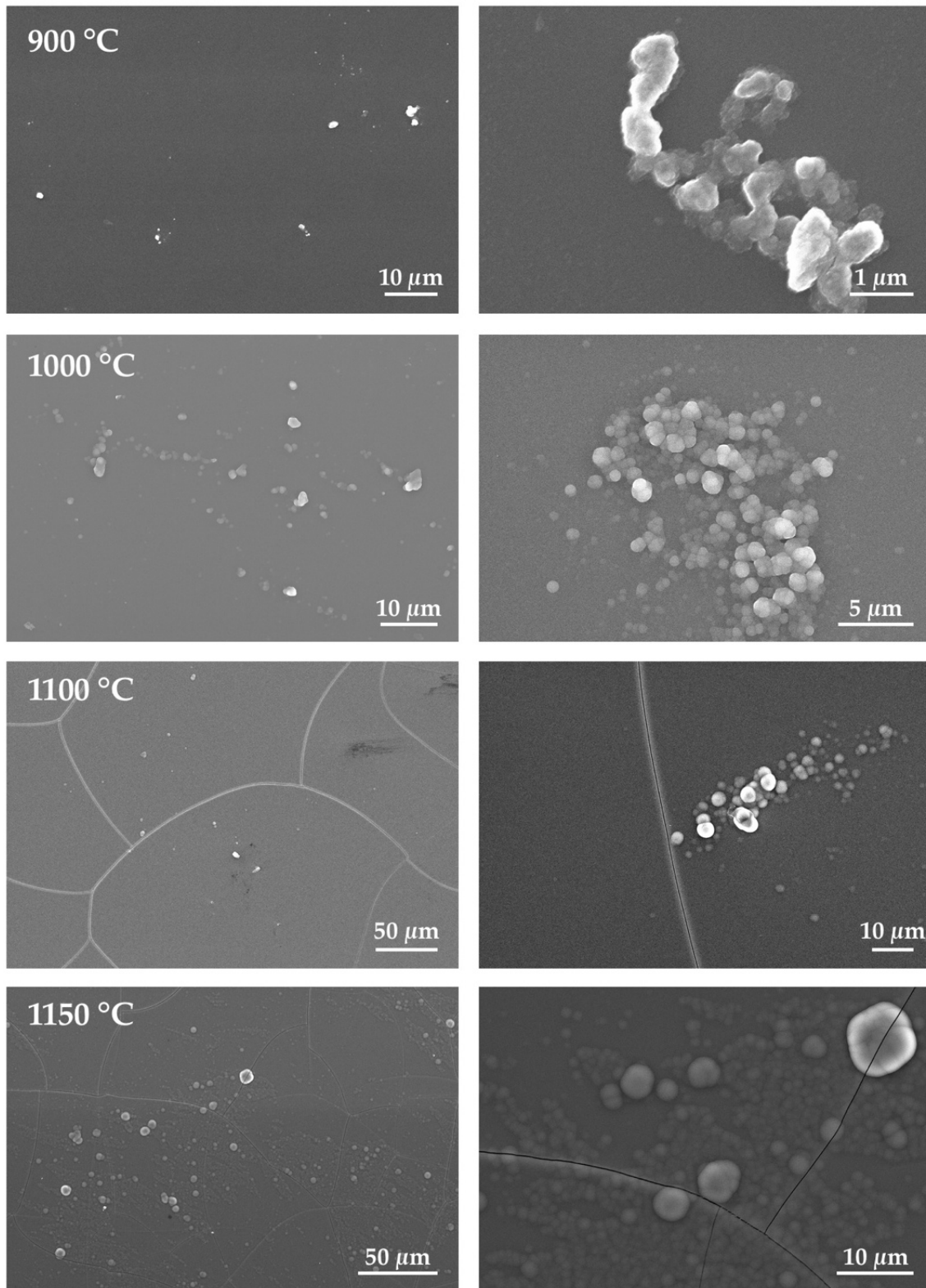


Abbildung 5.18: REM-Aufnahmen der Schichten erzeugt mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  bei verschiedenen Substrattemperaturen

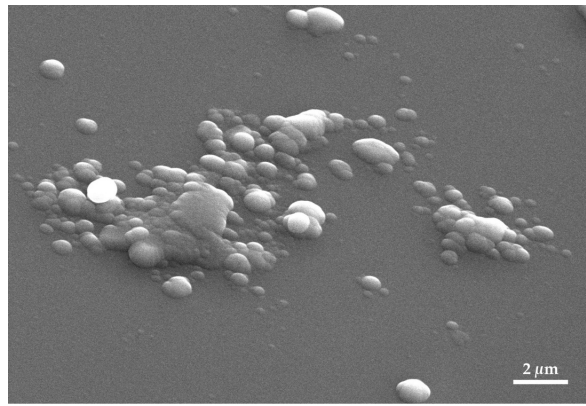


Abbildung 5.19: REM-Aufnahme der um 45° gekippten Schicht, die bei 1000 °C erzeugt wurde

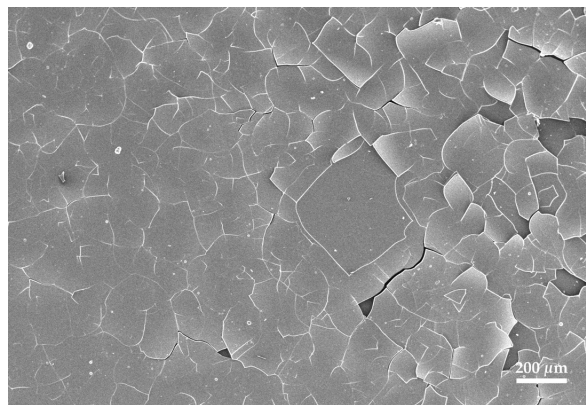


Abbildung 5.20: REM-Aufnahmen der Risse der Schicht, die bei 1150 °C abgeschieden wurde

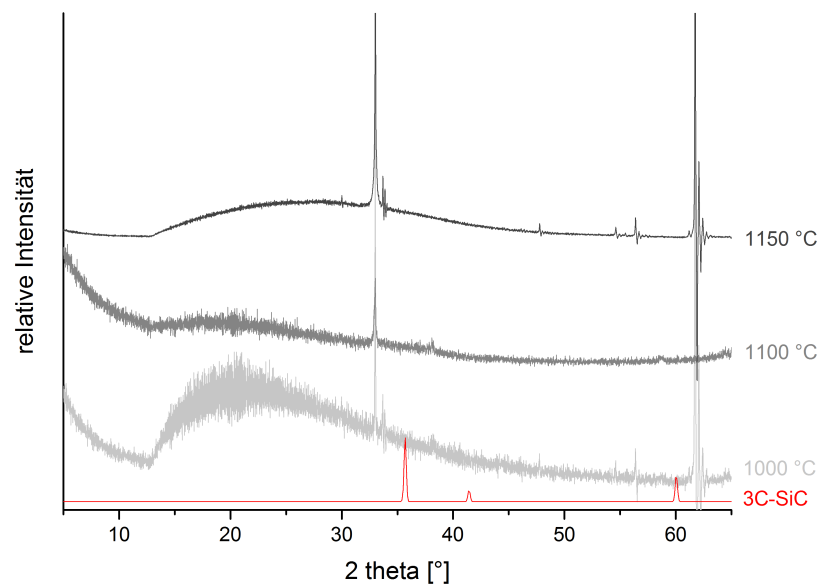
SiC-Polytypen unter diesen Bedingungen nicht gebildet werden, können Reflexe für diese Polytypen nicht nachgewiesen werden. Das Fehlen der Reflexe für kubisches SiC bedeutet, dass die Schichten amorph und nicht kristallin sind, da nur kristalline Materialien Reflexe im Röntgendiffraktogramm hervorrufen.

#### *Temperaturabhängigkeit der Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit Triethylsilan ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ )*

Die Temperaturabhängigkeit von Morphologie und Zusammensetzung wurde auch für den Precursor  $\text{Et}_3\text{SiH}$  untersucht. Dafür wurden vier Temperaturen gewählt (800, 900, 1000 und 1100 °C). Die REM-Aufnahmen sind in Abb. 5.22 dargestellt. Die Schichten, die bei den niedrigen Temperaturen gewachsen wurden, zeigen deutliche Partikel an der Oberfläche. Die Partikel werden mit zunehmender Temperatur weniger und verschwinden bei der Temperatur von 1100 °C nahezu vollständig. Allerdings wird die Strukturierung der Oberfläche (dichter Kugelverbund) mit stei-

Tabelle 5.3: EDX-Ergebnisse der mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  gewachsenen Schichten bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur	Si At-%	C At-%	O At-%	C/Si
900 °C	81,20	16,45	2,35	0,20
1000 °C	38,12	59,50	2,37	1,56
1100 °C	37,99	60,09	1,92	1,58
1150 °C	37,19	60,30	2,51	1,62

Abbildung 5.21: Röntgendiffraktogramme der SiC-Schichten, die mit  $\text{Me}_4\text{Si}$  bei verschiedenen Temperaturen dargestellt wurden

gender Temperatur immer deutlicher. Diese Strukturierung erfolgt parallel zur Rissbildung, die ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt. Die Rissbildung kann durch ein langsames Abkühlen und bei dünneren Schichten verhindert werden.

Der EDX-Analyse ist zu entnehmen, dass das C/Si-Verhältnis mit steigender Temperatur ansteigt (vgl. Tabelle 5.4). Die Temperatur von 800 °C ist zu niedrig, um eine ausreichende Wachstumsgeschwindigkeit zu gewährleisten. Aus diesem Grund wird ein höherer Si-Anteil detektiert, da das Substrat mit analysiert wird. Die C/Si-Verhältnisse der anderen Schichten sind nahe eins.

Auffällig ist der hohe Sauerstoffanteil des Films, der bei 900 °C gewachsen wurde. Der hohe Sauerstoffanteil kann nicht durch nachträgliche Oberflächenoxidation erklärt werden. Es ist wahrscheinlich, dass Sauerstoff während der Abscheidung in

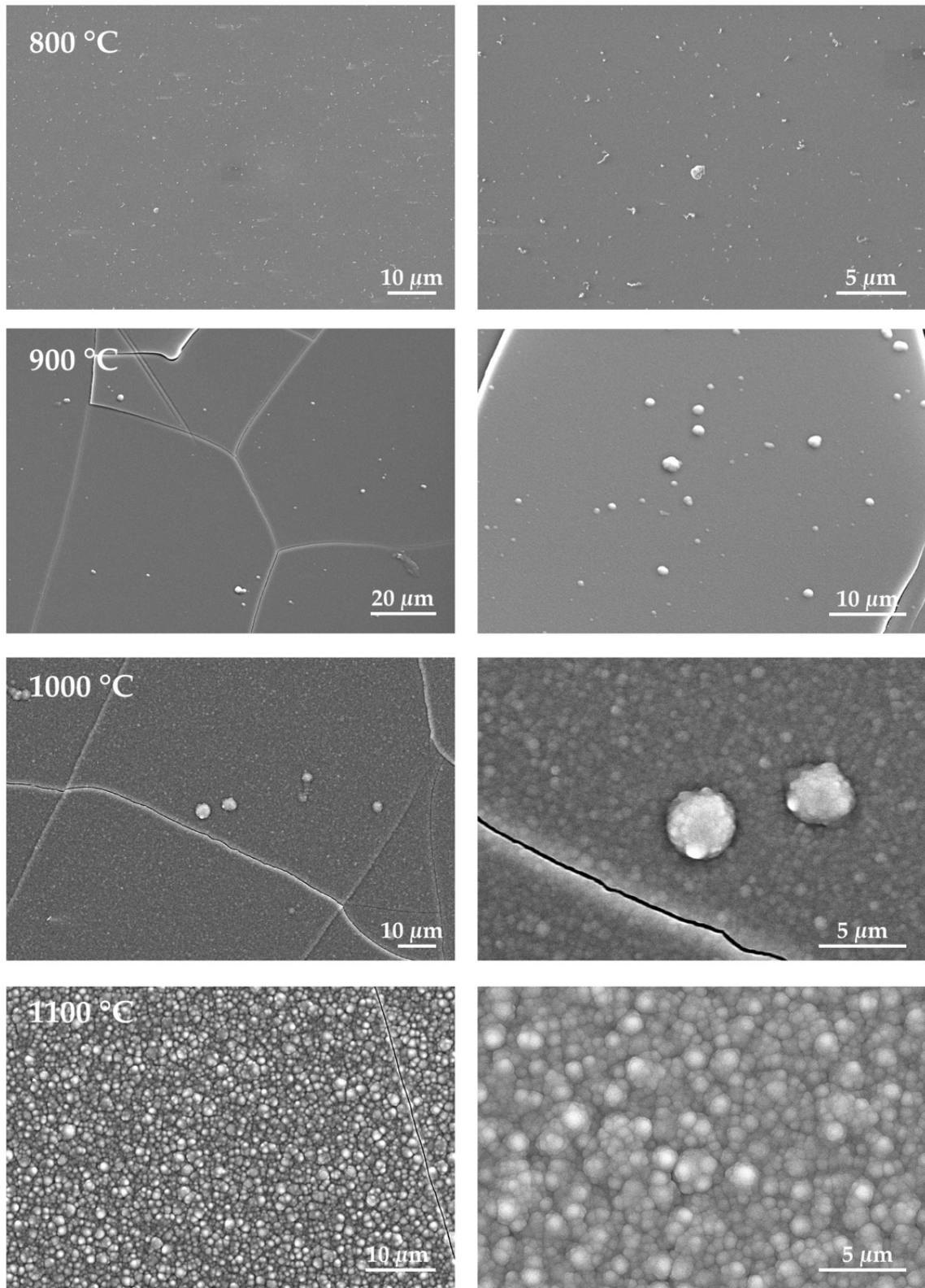


Abbildung 5.22: REM-Aufnahmen der Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen (800, 900, 1000 und 1100 °C) mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  gewachsen wurden

die Schicht gelangt ist. Dieser Sauerstoffeintrag ist nur durch ein Leck oder eine Verunreinigung des Precursors oder des Trägergases zu erklären. Da bei weiteren Schichten keine erhöhten Sauerstoffwerte detektiert wurden, wird von einem einmaligen Leck in der Anlage und nicht von einer Verunreinigung des Trägergases ausgegangen. Das Leck ist wahrscheinlich durch fehlerhaftes Zusammenbauen der CVD-Anlage zustande gekommen.

Tabelle 5.4: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Schichten, die mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  bei verschiedenen Temperaturen abgeschieden wurden

Temperatur	Si At-%	C At-%	O At-%	C/Si
800 °C	70,41	23,78	5,81	0,34
900 °C	48,71	39,82	11,47	0,82
1000 °C	47,88	46,71	5,41	0,98
1100 °C	44,61	52,51	2,88	1,18

Auch die Untersuchung der Kristallinität mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zeigt bei den Schichten, erzeugt bei 1000 und 1100 °C, kleine Reflexe für kristallines Siliziumcarbid (vgl. Abb. 5.23). Äußerst prägnant sind in den Diffraktogrammen allerdings erneut die Silizium-Reflexe der Substrates. Die eindeutige Zuordnung der SiC-Reflexe ist deshalb schwierig.

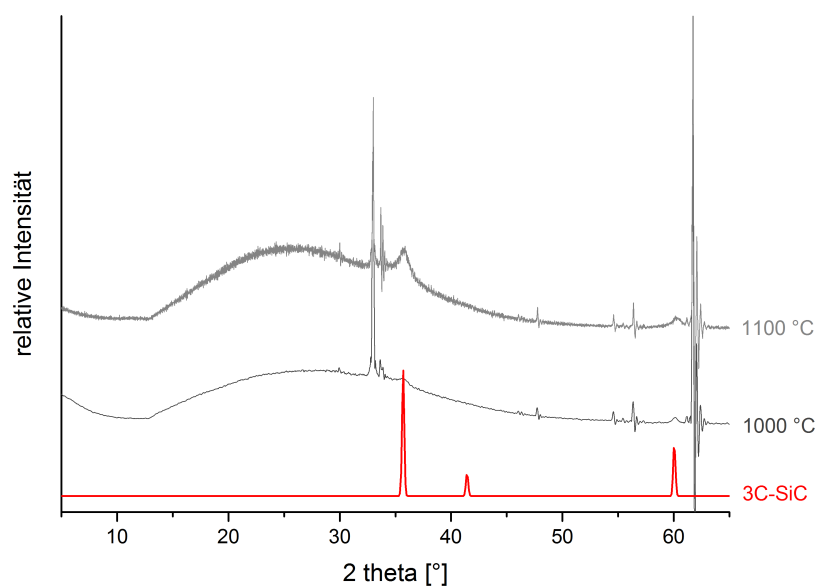


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramme der SiC-Schichten (Precursor:  $\text{Et}_3\text{SiH}$ )

Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung der SiC-Schicht wurden Raman-Spektren von den Schichten aufgenommen, die bei 1000 und 1100 °C gewachsen wurden. Die Spektren zeigen ein ähnliches Bild (vgl. Abb. 5.24): Es ist eine breite Bande zwischen 1250 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die amorpher Kohlenstoff hervorruft. Außerdem sind zwei kleinere Banden bei 750 und 900  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Diese kleineren Banden können dem Referenzspektrum von kristallinen SiC zugeordnet werden. Die Banden, die bei 300 und 550  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen sind, können nicht zugeordnet werden. Die Raman-Spektren bestätigen das Ergebnis der Pulverdiffraktometrie und zeigen also, dass bei beiden Wachstumstemperaturen (1000 und 1100 °) eine SiC-Schicht gewachsen wurde, die teilweise amorphe Anteile hat.

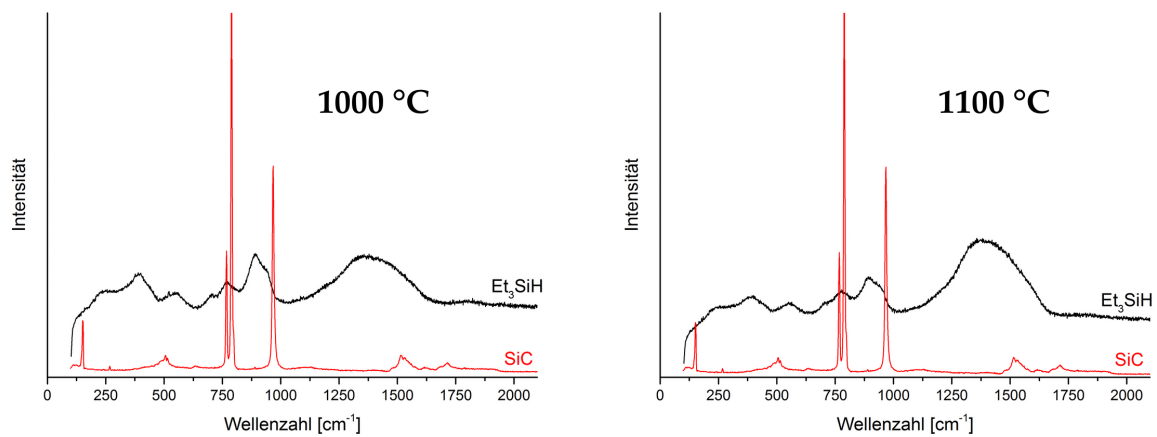


Abbildung 5.24: Raman-Spektren der SiC-Filme (schwarz), die mit dem Precursor  $\text{Et}_3\text{SiH}$  bei 1000 und 1100 °C gewachsen wurden, und Referenzspektrum von SiC (rot)

Trotz der schwachen Reflexe im XRD wird  $\text{Et}_3\text{SiH}$  als Precursor für die Erzeugung von SiC-Schichten gewählt. Der Vorteil dieses Precursors gegenüber  $\text{Me}_4\text{Si}$  ist, dass keine oder nur wenige Partikel auf den Filmen entstanden sind. Des Weiteren sprechen das gute C/Si-Verhältnis, die XRD- und Raman-Ergebnisse für  $\text{Et}_3\text{SiH}$  als Precursor. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine kristalline SiC-Schicht gewachsen wurde, die amorphe Anteile hat. Die Strukturierung der Schicht, die bei 1000 °C mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  gewachsen wurde, ist gering, sodass diese Temperatur für die weiteren Abscheidungsversuche gewählt wurde.



### *Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidedauer*

Nach den beschriebenen Vorversuchen, die den am besten geeigneten Precursor ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) und die für ihn optimale Substrattemperatur ( $1000^\circ\text{C}$ ) ergaben, wurden die Auswirkungen verschiedener Abscheidedauern auf die Morphologie, die Partikel- und Rissbildung und die Schichtdicke untersucht.

Die Schichten aus den Vorversuchen wurden innerhalb von 30 Minuten erzeugt und ergaben dicke Schichten (vgl. Abb. 5.12). Deshalb wurden kürzere Abscheidedauern (30, 45 und 60 Sekunden und 2, 5 und 10 Minuten) für die weiteren Versuche gewählt. Des Weiteren wurde der Reaktor umgedreht, sodass der Precursor von unten gegen das heiße Substrat strömt (vgl. Abb. 5.25). Durch die veränderte Anordnung soll die Verunreinigung durch Partikel, die in der Gasphase gebildet werden und aufgrund der Schwerkraft auf das Substrat fallen, verhindert werden.

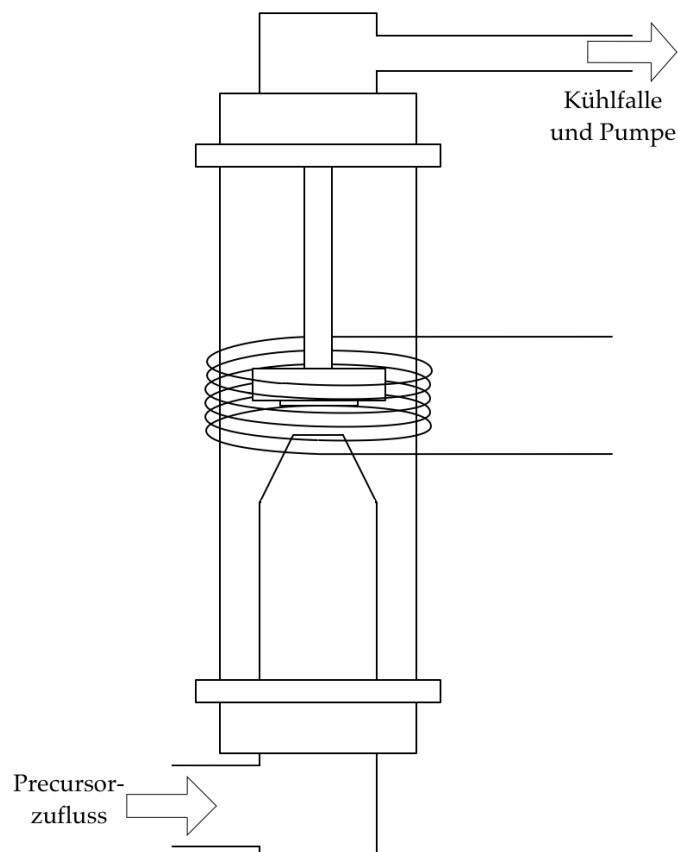


Abbildung 5.25: Schematische Darstellung des CVD-Reaktors mit veränderter Geometrie

Die REM-Aufnahmen der entsprechenden Filme sind in den folgenden Abbildungen 5.26 und 5.27 dargestellt. Man erkennt, dass die Strukturierung mit kürzer

werdender Abscheidedauer abnimmt. Die Schicht, die innerhalb von 30 Minuten gewachsen wurde, zeigt deutlich einen dichten Kugelverbund. Dieser Verbund ist mit sinkender Abscheidedauer immer weniger ausgeprägt.

Auffällig ist, dass trotz der anderen Reaktorgeometrie auf allen REM-Aufnahmen Partikel auf den Schichten zu erkennen sind. Diese Partikel sind zwischen 0,5 und 1  $\mu\text{m}$  groß und entstehen wahrscheinlich während des Schichtwachstums. Es scheint, dass der Trägergasstrom ausreicht, die in der Gasphase entstandenen Partikel auf das Substrat zu transportieren. Man kann die leichte Tendenz erkennen, dass die Partikel mit kürzerer Abscheidedauer weniger und kleiner werden. Auch die Rissbildung wird mit kürzerer Dauer weniger und verschwindet aufgrund der kleiner werdenden Schichtdicken ab fünf Minuten vollständig.

Die REM-Aufnahmen der Querschnitte bestätigen, dass die Filme mit abnehmender Abscheidedauer dünner werden. Ab einer Minute sind die Schichten so dünn, dass die Auflösung des REM nicht ausreicht, um diese Schichten abzubilden. Der Zusammenhang von Abscheidedauer und Schichtdicke wird in Tabelle und Grafik der Abbildung 5.28 verdeutlicht. Man erkennt eine lineare Abhängigkeit. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeit, die bei 0,07  $\mu\text{m}/\text{Min}$  ( $= 4,2 \mu\text{m}/\text{h}$ ) liegt. Dieser Wert ist deutlich höher als die Wachstumsgeschwindigkeiten, die bei 1000 °C für die Precursoren Trimethylsilan (0,54  $\mu\text{m}/\text{h}$ )<sup>[100]</sup> und 1,3-Disilabutan (0,02  $\mu\text{m}/\text{h}$ )<sup>[98]</sup> ermittelt wurden. Diese Precursoren wurden für das heteroepitaktische Wachstum von kristallinen  $\beta$ -SiC-Schichten eingesetzt. Da die Wachstumsgeschwindigkeit nicht nur von der Substrattemperatur, sondern auch vom vorherrschenden Druck im Reaktor und der Zusammensetzung der Gasphase abhängt, ist es schwierig, die ermittelten Werte zu vergleichen. Zum einen weichen die Abscheidebedingungen voneinander ab, und zum anderen ist die Gasphasenzusammensetzung unterschiedlich, da verschiedene Precursoren und Trägergase ( $\text{H}_2$  und Argon) verwendet wurden.

Auf den REM-Aufnahmen zeigt sich deutlich, dass die Strukturierung der Oberfläche mit kürzer werdender Abscheidedauer abnimmt. Während der dichte Kugelverbund der Oberfläche der dreißigminütigen Abscheidung stark ausgeprägt ist und die Kugeln ca. 0,5  $\mu\text{m}$  groß sind, ist der Kugelverbund bei der zweiminütigen

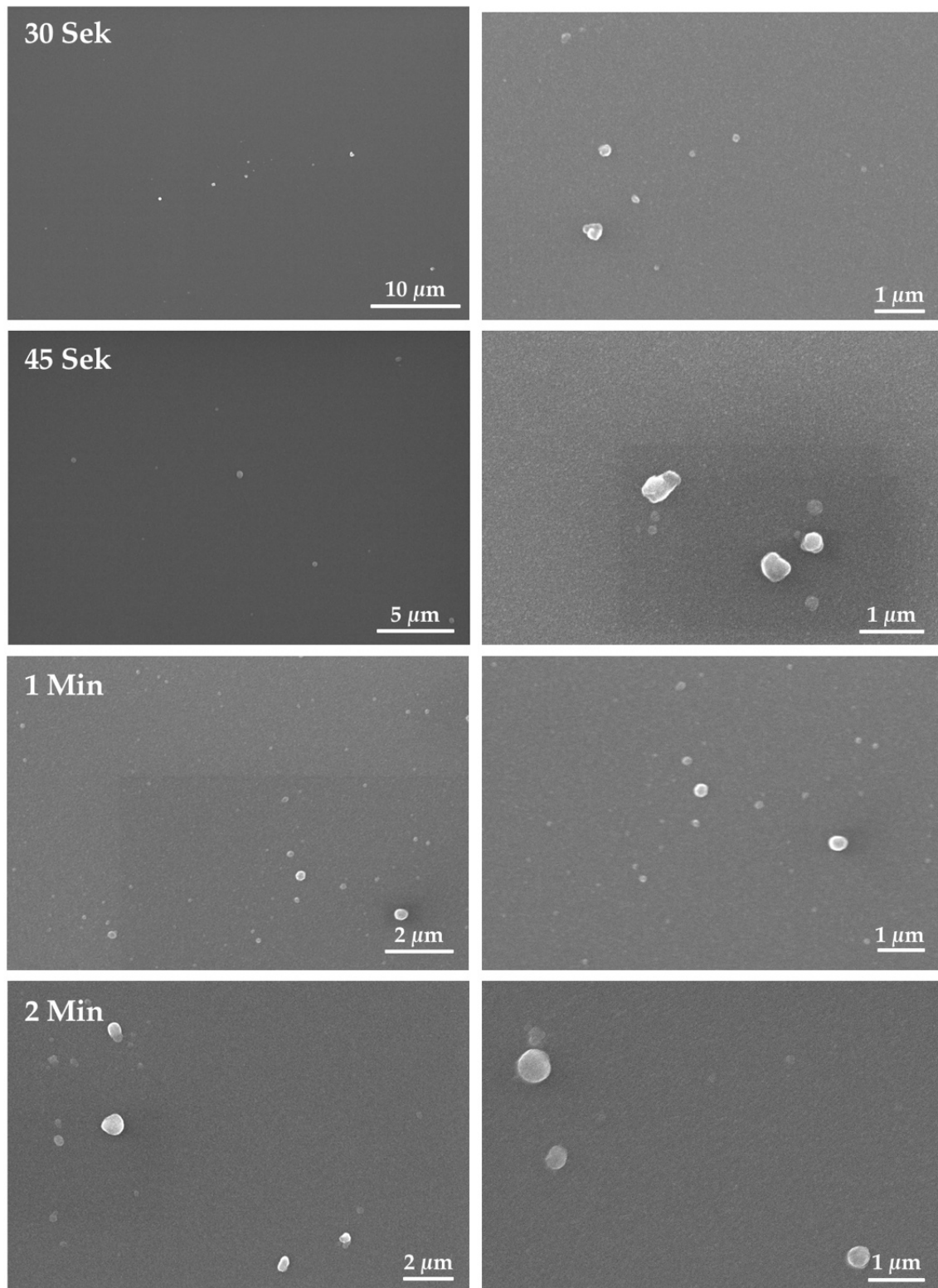


Abbildung 5.26: REM-Aufnahmen der SiC-Schichten (Abscheidedauer: 30 Sek, 45 Sek, 1 Min, 2 Min)

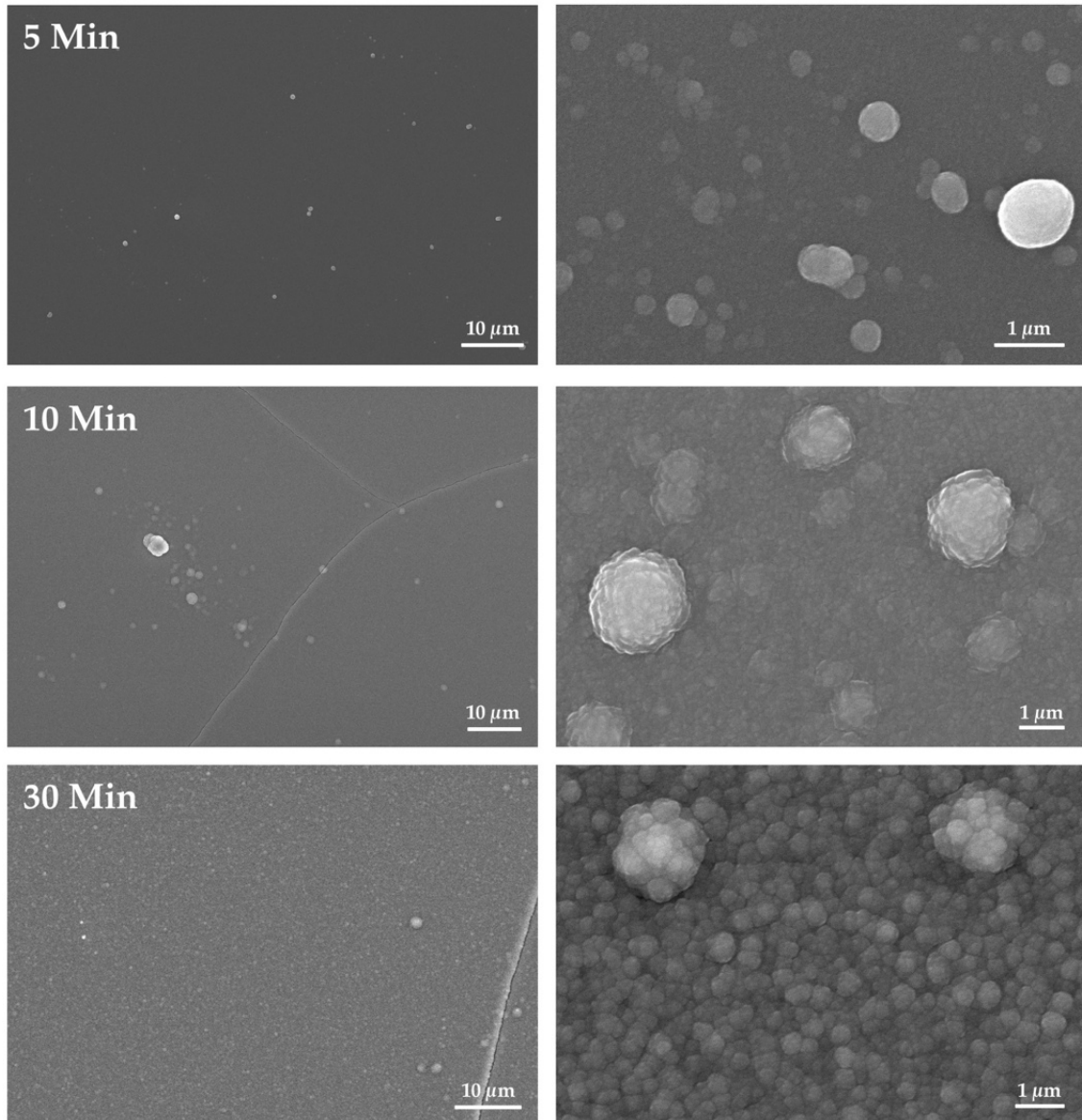


Abbildung 5.27: REM-Aufnahmen der SiC-Schichten (Abscheidedauer: 5 Min, 10 Min, 30 Min)

Abscheidedauer Min	Schichtdicke μm
2	0,207
5	0,285
10	0,560
30	2,103

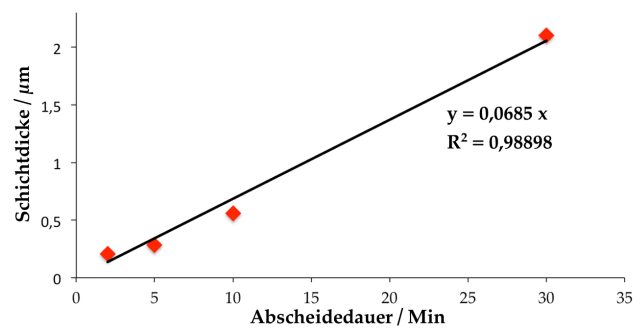


Abbildung 5.28: Tabelle und Grafik zum Zusammenhang zwischen Abscheidedauer und Schichtdicke zur Bestimmung der durchschnittlichen Wachstumsge-  
schwindigkeit

Abscheidung nur schwach zu sehen. Außerdem bestätigen die Querschnittsaufnahmen, dass auch die Rissbildung mit dünner werdenden Schichten schwächer wird.

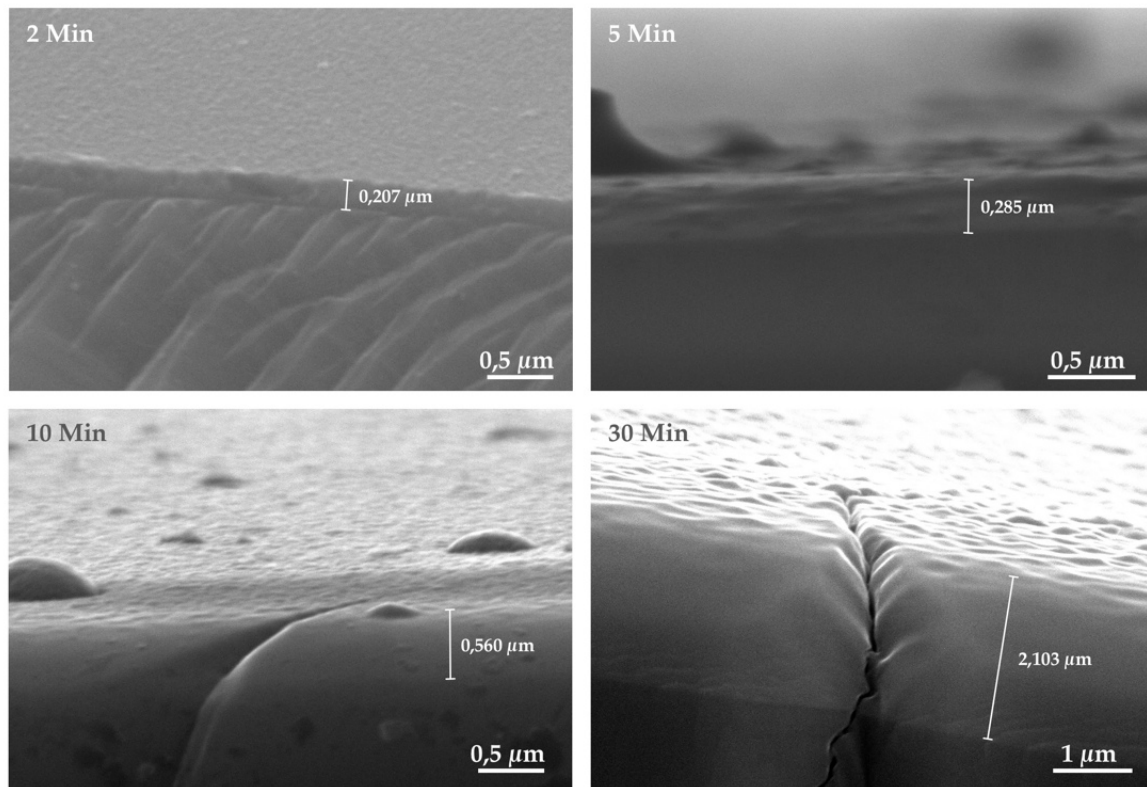


Abbildung 5.29: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Filme, die innerhalb verschiedener Zeiten abgeschieden wurden

Die Ergebnisse der EDX-Analyse zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst. Der Kohlenstoffanteil der Filme nimmt mit kürzer werdender Abscheidendauer ab, während der Siliziumgehalt zunimmt. Dieses Verhalten wurde erwartet, da durch die dünner werdenden SiC-Filme das Siliziumsubstrat ebenfalls detektiert wird. Aus diesem Grund nimmt auch das C/Si-Verhältnis mit dünner werdenden Schichten ab. Der Sauerstoffanteil der Schichten liegt bei allen Abscheidungen in einem ähnlichen Bereich (ca. 5 At-%). Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Sauerstoffgehalt der zuvor erzeugten SiC-Schichten.

Das Umdrehen des CVD-Reaktors zeigte nicht den gewünschten Effekt; es sind noch Partikel auf der Oberfläche der SiC-Filme zu sehen. Die Anzahl der Partikel nimmt jedoch ebenso wie die Strukturierung und Rissbildung mit kürzer werdender Abscheidendauer ab. Die Dicke der SiC-Filme ist linear von der Abscheidendauer abhängig und es konnte eine Wachstumsgeschwindigkeit von  $4,2 \mu\text{m/h}$  ermittelt werden. Da möglichst dünne SiC-Schichten erzeugt werden sollen und eine Ab-

Tabelle 5.5: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Schichten, die mit Et<sub>3</sub>SiH innerhalb verschiedener Zeiten abgeschieden wurden

Abscheidedauer	Si At-%	C At-%	O At-%	C/Si
30 Sek	72,41	23,57	4,02	0,33
45 Sek	64,40	29,88	5,72	0,46
1 Min	64,36	30,97	4,67	0,48
2 Min	53,20	42,45	4,35	0,80
5 Min	51,65	43,07	5,28	0,83
10 Min	48,87	46,17	4,96	0,94
30 Min	47,88	46,71	5,41	0,98

nahme der Partikelbildung bei kürzerer Abscheidedauer beobachtet wurde, wurde die veränderte Reaktorgeometrie auch für die weiteren Abscheidungen verwendet.

#### *Abhängigkeit der Partikelbildung von der Verdünnung des Trägergasstromes*

Da die Partikelbildung durch die Variation der Reaktorgeometrie nicht verhindert werden konnte, wurde der Trägergasstrom durch einen weiteren Argonstrom verdünnt, um der Partikelbildung entgegenzuwirken. Diese Verdünnung konnte über das T-Stück umgesetzt werden: Der Trägergasstrom wird wie beschrieben durch die Fritte und den flüssigen Precursor geleitet und gelangt über das T-Stück in den Reaktor. An das T-Stück ist eine weitere Zuleitung, durch die Argon geleitet wird, angeschlossen. Innerhalb des T-Stückes mischen sich die beiden Argonströme und gelangen zusammen über ein Zuleitungsrohr in den Reaktor zum beheizten Substrat.

Es wurden vier verschiedene Verdünnungen (1:10, 1:20, 1:40, 1:80) verwendet, um den Zusammenhang zur Partikelbildung zu untersuchen, wobei der verdünnende Argonstrom kontinuierlich erhöht wurde. Die Abscheidedauer der Versuche mit den drei kleinsten Verdünnungen beträgt eine Minute, wohingegen sie bei der Verdünnung 1:80 zwei Minuten beträgt. Zusätzlich wurde bei den Abscheidungen mit den beiden höchsten Verdünnungen (1:40, 1:80) zusätzlich getrocknetes Argon verwendet. Dazu wurde vor die CVD-Anlage ein Trockenrohr geschaltet, welches mit Molsieb (4 Å) und Chrom(III)oxid befüllt ist. Das Chrom(III)oxid entfernt den restlichen Sauerstoff und das Molsieb adsorbiert die Restfeuchte des Argons.

Die REM-Aufnahmen der erzeugten Filme sind in Abb. 5.30 dargestellt. Das REM-Bild der Abscheidung, die mit einer Verdünnung von 1:10 gewachsen wurde, zeigt deutliche Partikel an der Oberfläche, die bis zu ca. 1  $\mu\text{m}$  groß sind. Die Partikelgröße und -anzahl nimmt mit steigender Verdünnung ab. Ab einer Verdünnung von 1:40 sind nur vereinzelte Partikel zu sehen, was auf das zugeschaltete Trockenrohr zurückzuführen sein kann.

Die Partikelanzahl und -größe nimmt trotz der doppelten Abscheidedauer auch bei der Schicht ab, die mit einer Verdünnung 1:80 gewachsen wurde. Damit kann gezeigt werden, dass die Verdünnung des Trägergasstromes sehr gut dafür geeignet ist, die Partikelbildung zu verringern oder gar zu unterdrücken.

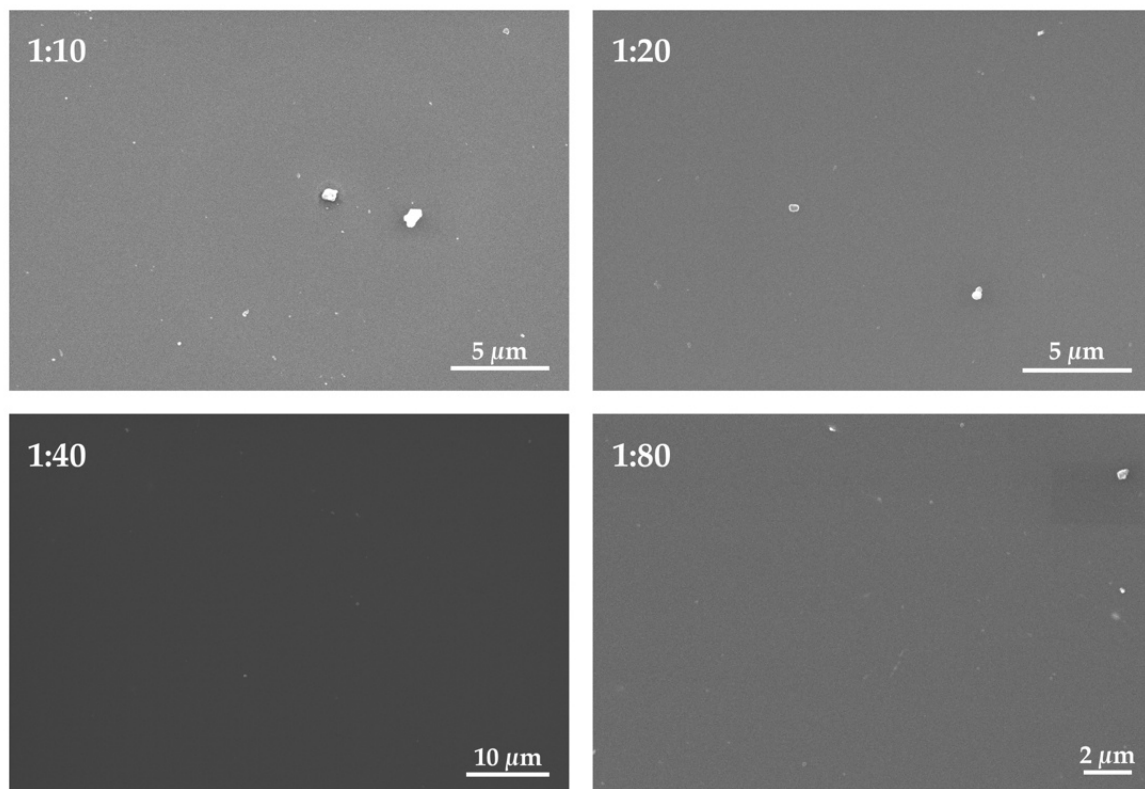


Abbildung 5.30: REM-Aufnahmen der SiC-Filme, die mit unterschiedlichen Verdünnungen des Trägergasstromes gewachsen wurde

Die Ergebnisse der EDX-Analyse sind widersprüchlich (vgl. Tabelle 5.6). Zum einen weisen die Filme, die bei den beiden kleineren Verdünnungen erzeugt wurden, einen geringeren Sauerstoffgehalt auf als die anderen beiden Schichten, obwohl bei letzteren das Trockenrohr eingesetzt wurde. Zum anderen gibt es Schwankungen innerhalb der Silizium- und Kohlenstoffanteile. Diese Anteile sollten, zumindest bei den Schichten mit gleicher Abscheidedauer, annähernd übereinstimmen. Der

Siliziumgehalt liegt in einem Bereich von 85 bis 95 At-% und der Kohlenstoffgehalt dementsprechend zwischen 4 und 13 At-%. Diese Werte sind nicht mit den bestimmten Anteilen der Schicht vergleichbar, die ohne Verdünnung gewachsen wurden (Si: 64 At-%, C: 31 At-%). Wie bereits oben beschrieben, wird bei dünner werdenden Schichten immer mehr das Siliziumsubstrat mitbestimmt, weshalb mit einer kürzer werdenden Abscheidendauer der Siliziumgehalt ansteigt. Dieser Trend spricht dafür, dass mit der Verdünnung dünnere Schichten abgeschieden werden.

Allerdings erklärt diese Vermutung nicht die Schwankungen innerhalb der Abscheidereihe mit den verschiedenen Verdünnungen. Diese Schwankungen können dadurch erklärt werden, dass der Trägergasstrom nicht immer die gleiche Precursormenge zum heißen Substrat transportiert hat. Möglicherweise war die Fritte verstopft, wodurch kein konstanter Massenfluss gewährleistet werden kann. Dadurch entstehen unterschiedlich dicke Schichten, welche die EDX-Ergebnisse erklären würden.

Tabelle 5.6: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Filme, die mit verschiedenen Verdünnungen gewachsen wurden

<b>Verdünnung</b>	<b>Si At-%</b>	<b>C At-%</b>	<b>O At-%</b>	<b>C/Si</b>
1:10	94,84	3,97	1,19	0,04
1:20	84,67	12,79	2,54	0,15
1:40	90,67	5,66	3,68	0,06
1:80	72,30	23,95	3,75	0,33

Auch die EDX-Ergebnisse der zweiminütigen Abscheidungen (ohne Verdünnung und mit Verdünnung 1:80) stimmen nicht überein. Der Siliziumgehalt der unverdünnten Abscheidung liegt ca. 20 At-% höher, wodurch der Kohlenstoffgehalt dementsprechend kleiner ist. Diese Abweichung kann durch den Verdünnungsfaktor erklärt werden, da der Argonfluss bei der verdünnten Abscheidung aufgrund des apparativen Aufbaus halbiert werden musste (1 sccm), um den Verdünnungsfaktor 1:80 zu erhalten.

Aufgrund der dünnen Schichtdicke wurde auf eine Analyse mittels XRD verzichtet, da dieses Diffraktogramm wahrscheinlich nur Reflexe für das Siliziumsubstrat zeigen würde.

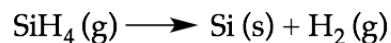


Trotz der teilweise widersprüchlichen EDX-Ergebnisse spricht das deutlich geringere Partikelauftreten für den positiven Effekt der Verdünnung des Trägergasstromes. Da die wenigsten und kleinsten Partikel bei einer Verdünnung von 1:80 beobachtet wurden, wurde dieses Mischungsverhältnis für die weiteren Versuche verwendet.

#### 5.4.2 Abscheidung von Si-Schichten

Für die Herstellung der Silizium-Schichten wurde Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ) als Precursor gewählt. Silan ist ein farbloses, oxidations- und hydrolyseempfindliches Gas, welches sich ab einer Temperatur von ca. 300 °C zu Silizium und Wasserstoff zersetzt.<sup>[7]</sup> Mit Sauerstoff reagiert es explosionsartig (1430 kJ)<sup>[7]</sup> zu Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Wasser. Die Reaktion des Monosilans mit Wasser ergibt ebenfalls  $\text{SiO}_2$ , Wasserstoff und eine Energie von 464 kJ wird frei.<sup>[7]</sup>

Silan wird technisch zur Erzeugung von reinstem Silizium und Siliziumfilmen auf Fremdmaterialien eingesetzt. Die Gesamtreaktion der Thermolyse lautet:



Allerdings ist der Mechanismus der Reaktion, die im CVD-Reaktor abläuft, weitaus komplexer; er wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht.<sup>[113–117]</sup> *Hitchman et al.* zeigten, dass das Wachstum nicht durch den Massentransport, sondern kinetisch kontrolliert wird. Die Wachstumsrate ist linear proportional zum Partialdruck des Silans.<sup>[113]</sup>

In der Abbildung 5.31 sind die fundamentalen Schritte der Erzeugung von Silizium-Schichten aus Silan dargestellt. Neben den Reaktionen an der Oberfläche, zu denen die Zersetzung, die Diffusion und das Schichtwachstum gehören, treten auch Gasphasenreaktionen auf. Dabei entstehen Polysilane ( $\text{Si}_x\text{H}_y$ ) und Siliziumhydridradikale, die beide ebenfalls an der Oberfläche adsorbieren können und zum Schichtwachstum beitragen können. Die Nebenprodukte, wie z.B. Wasserstoff  $\text{H}_2$ , werden von der Oberfläche desorbiert und im Trägergasstrom abtransportiert.

Die Tabelle 5.7 zeigt verschiedene CVD-Prozesse, die zur Abscheidung von Silizium-Filmen aus Silan oder Disilan verwendet wurden. Sie verdeutlicht, dass sich Silan als Precursor bereits etabliert hat und Silizium-Schichten bei verschiedensten Bedingungen abgeschieden werden können.

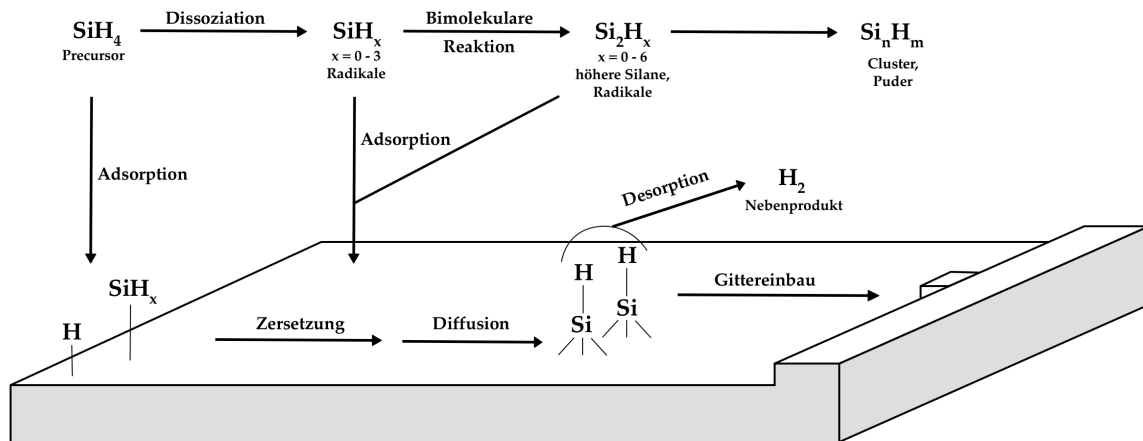


Abbildung 5.31: Schematische Darstellung der Abscheidung eines Si-Films mittels CVD mit dem Precursor Silan<sup>[117]</sup>

Die Substrattemperatur von 1000 °C wurde auch für die Erzeugung von Si-Schichten verwendet, obwohl sich Silan schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen zersetzt. Im Hinblick auf die Herstellung von Si/SiC-Multilayern sollte die Substrattemperatur gleich sein, um das Substrat und die Filme nicht unnötigen Temperaturschwankungen auszusetzen. Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten könnten Spannungen entstehen, die zu Rissen oder zur Ablösung des Films führen könnten.

Die Silizium-Schichten wurden auf einem kommerziell erworbenen SiC-Substrat abgeschieden. Dieses Substrat wurde vor der Abscheidung wie auch das Si-Substrat mit ethanolischer Kaliumhydroxid-Lösung und Flusssäure vorbehandelt, um mögliche Verunreinigungen und die oberste Oxidschicht zu entfernen.

#### *Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidedauer*

Für die Multilayer ist es von Bedeutung, Si-Filme mit einer definierten Schichtdicke zu erzeugen. Dazu wurde bei der Abscheidung der Si-Schichten die Abscheidedauer variiert, während die anderen Bedingungen konstant gehalten wurden. Alle Abscheidungen fanden bei einer Substrattemperatur von 1000 °C statt und der Siliziumfluss wurde durch einen zusätzlichen Argonstrom im Verhältnis 1:80 verdünnt. Dieses Verhältnis hat sich bereits bei der Erzeugung der SiC-Schichten bewährt.

Tabelle 5.7: Vergleich einiger CVD-Prozesse zur Erzeugung von Silizium-Schichten aus Silan oder Disilan<sup>[117]</sup>

Methoden	p / Torr	T / K	Kommentar
UHCVD	$10^{-3} - 10^{-2}$	775-1000	thermische Zersetzung von $\text{SiH}_4$ zur Erzeugung von epitaktischen Silizium
LPCVD	0,1-1	900-1000	thermische Zersetzung von $\text{SiH}_4$ oder $\text{Si}_2\text{H}_6$ zur Erzeugung von polykristallinem Silizium
APCVD	760	1100-1400	thermische Zersetzung von $\text{SiH}_4$ in $\text{H}_2$ - oder He-Atmosphäre zur Erzeugung von epitaktischem Silizium
PECVD	$10^{-3}$ -1	300-600	Plasma unterstützte Zersetzung von $\text{SiH}_4$ oder $\text{Si}_2\text{H}_6$ zur Erzeugung von amorphem, hydriertem Silizium
PHOTOCVD	0,1-10	300-600	Photolyse von $\text{SiH}_4$ oder $\text{Si}_2\text{H}_6$ zur Erzeugung von amorphem, hydriertem Silizium

Aus den REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.32) ist ersichtlich, dass es bei den Abscheidungen, die innerhalb von zwei und fünf Minuten gewachsen wurden, zu einer starken Partikelbildung gekommen ist. Die anderen Schichten weisen keine deutliche Strukturierung auf. Betrachtet man die Ergebnisse der EDX-Untersuchung (vgl. Tabelle 5.8), erkennt man, dass die Filme mit dem starken Partikelbefall einen hohen Sauerstoffgehalt haben. Die Partikel bestehen wahrscheinlich aus  $\text{SiO}_2$ , welches sich in der Gasphase bildet und durch den Trägergasstrom zum Substrat transportiert wird. Sauerstoff gelangte wahrscheinlich durch ein Leck in der Anlage in den CVD-Reaktor, welches beim Zusammenbauen entstanden sein kann. Durch die hohe Oxidationsempfindlichkeit des Silans reagiert dieses Gas mit kleinsten Spuren von Sauerstoff, sodass Siliziumdioxid entsteht.

Da die Si-Schichten auf einem SiC-Substrat gewachsen wurden, sollte der Kohlenstoffgehalt mit dünner werdenden Schichten größer werden, wohingegen der Siliziumanteil kleiner werden sollte. Zwischen den zwei- und fünfminütigen Schichten

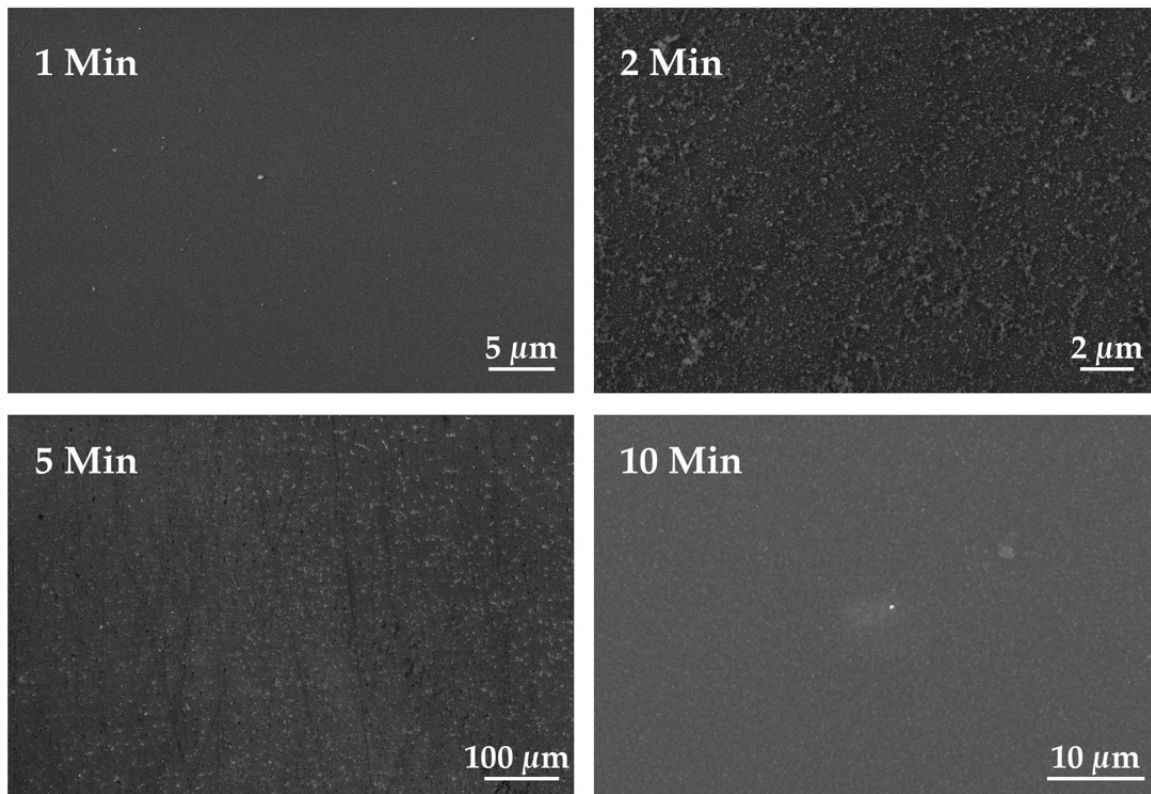


Abbildung 5.32: REM-Aufnahmen der Si-Schichten, die innerhalb verschiedener Abscheidedaauern erzeugt wurden

tritt eine Abweichung von diesem Trend auf: Der Siliziumgehalt des fünfminütigen Films ist mit 78 At-% kleiner als der des zweiminütigen Films (81 At-%). Allerdings haben diese Schichten auch einen hohen Sauerstoffgehalt, der bei 7 bzw. 9 At-% liegt und evtl. für diese Abweichung verantwortlich ist.

Des Weiteren zeigen gerade diese Filme eine starke Strukturierung. Durch diese Partikelbildung kann es zu Schwankungen in der Schichtdicke kommen. Da die EDX-Analyse messtechnisch bedingt nur an einem kleinen Ausschnitt erfolgt, können trotz mehrfacher Wiederholungen dünnere Stellen gemessen werden, die im Mittel zu dieser Abweichung vom Trend führen.

In den REM-Aufnahmen kann man erkennen, dass die Schicht, die innerhalb von fünf Minuten gewachsen wurde, kleine Risse und Stellen aufweist, die nicht oder nur dünn beschichtet wurden. Werden diese Stellen bei der EDX-Analyse ausgewählt, kann es dazu kommen, dass der Siliziumgehalt der fünfminütigen Schicht kleiner ist als der Gehalt der zweiminütigen Schicht, obwohl ein gegenläufiger Trend erwartet werden würde.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Si-Filme

Abscheidedauer	Si	C	O
	At-%	At-%	At-%
1 Min	72,45	25,86	1,69
2 Min	80,70	10,00	9,30
5 Min	78,32	14,91	6,77
10 Min	95,21	4,00	0,79

Die REM-Analyse des Querschnitts kann nicht zur Aufklärung dieser Abweichung benutzt werden. Aufgrund des geringen Kontrastunterschiedes zwischen dem Siliziumcarbidsubstrat und der erzeugten Siliziumschicht konnte keine klare Grenzschicht identifiziert werden. Die Partikel und die starke Strukturierung der Oberfläche der zwei- und fünfminütigen Schicht führen ebenfalls dazu, dass für diese Filme keine Schichtdicke bestimmt werden konnte.

Lediglich die REM-Aufnahmen der Querschnitte der ein- und zehnminütigen Abscheidung zeigen einen abgegrenzten Film, der zur Bestimmung der Schichtdicke herangezogen werden kann (vgl. Abb. 5.33). Es konnte eine Schichtdicke von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  für eine Minute und ca. 0,5  $\mu\text{m}$  für zehn Minuten ermittelt werden.

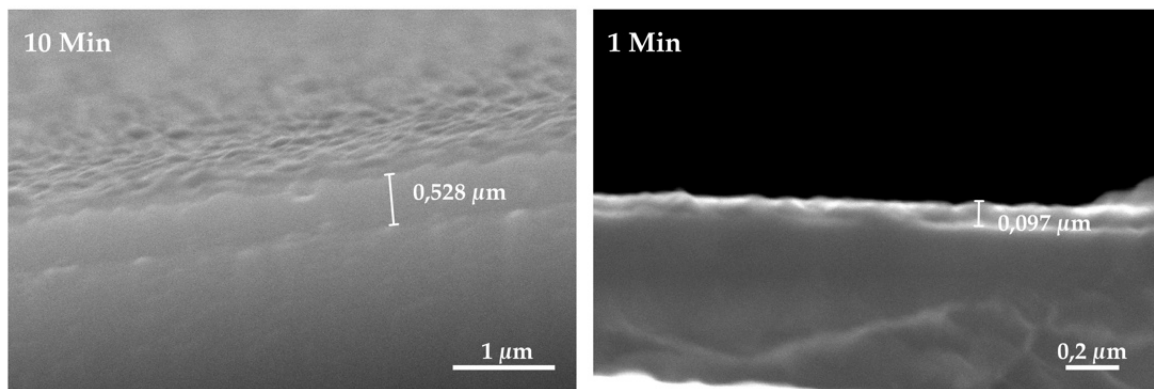


Abbildung 5.33: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Silizium-Filme (10 Minuten und 1 Minute)

Die Kristallinität der Schichten wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung (XRD) im streifenden Einfall ermittelt. Die Diffraktogramme der Abscheidungen sind in Abbildung 5.34 dargestellt. In allen drei Diffraktogrammen sind deutliche Reflexe für Silizium zu erkennen. Die Reflexe sind schmal, was auf einen hohen Kristallinitätsgrad hindeutet. Bei der zehnminütigen Abscheidung sind im Diffraktogramm neben den Siliziumreflexen noch Reflexe für Silber zu erkennen. Diese Reflexe stam-

men vom Silberlack, welcher zum Aufkleben des Substrats für die REM-Analyse verwendet wurde.

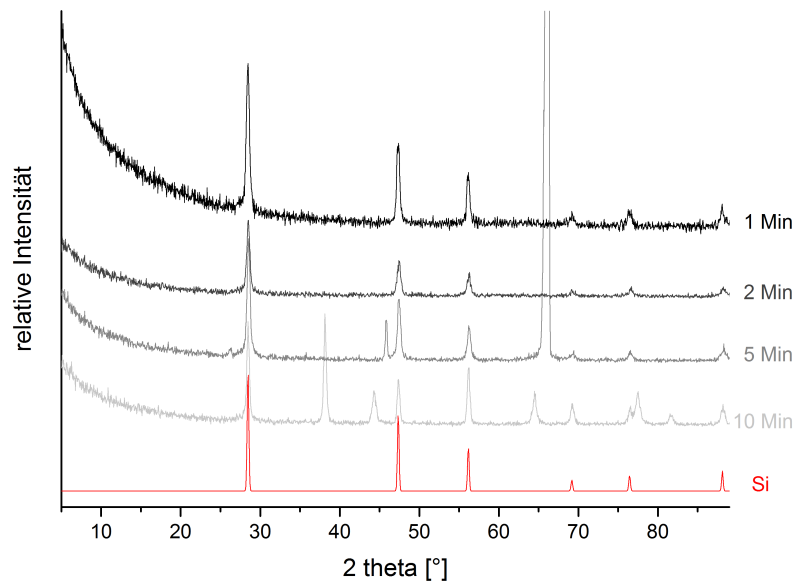


Abbildung 5.34: Röntgendiffraktogramme der Silizium-Filme

Mit Hilfe des Precursors Silan ( $\text{SiH}_4$ ) konnten kristalline Si-Schichten erzeugt werden. Bei der Abscheidung muss jedoch auf strikten Sauerstoffausschluss geachtet werden, da ansonsten Siliziumoxid-Partikel die Schicht verunreinigen. Ebenso wie bei der Darstellung von SiC-Schichten kann die Schichtdicke mit Hilfe der Abscheidedauer beeinflusst werden, da eine kürzere Abscheidedauer zu dünneren Si-Filmen führt.

#### 5.4.3 Abscheidung von Si/SiC-Multilayern

Die Abscheidung der Silizium/Siliziumcarbid-Multilayer erfolgte basierend auf den beschriebenen Ergebnissen zur Erzeugung von SiC- und Si-Filmen.

Zunächst wurde ein Vier-Schichten-System auf einem Siliziumsubstrat gewachsen. Als Abscheidedauer wurden je zwei Minuten gewählt, was sowohl für Silizium als auch für Siliziumcarbid eine ca. 200 nm dicke Schicht ergeben sollte. Abbildung 5.35 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts dieser erzeugten Schichten. Auf beiden Abbildungen erkennt man viele Partikel auf der Oberfläche.

Durch den geringen Kontrast im REM zwischen Silizium und Siliziumcarbid sind die einzelnen Schichten nur schwach zu erkennen. Dennoch sieht man, dass es keine glatten Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten gibt. Sie zeigen eine gewisse Rauheit, die sich bis zur Oberfläche fortsetzt.

Obwohl ähnliche Wachstumsgeschwindigkeiten für Siliziumcarbid und Silizium bestimmt wurden, sind die SiC-Schichten etwas dicker als die Si-Schichten. Deshalb wurde bei den folgenden Abscheidungen die Dauer der Siliziumabscheidung erhöht.

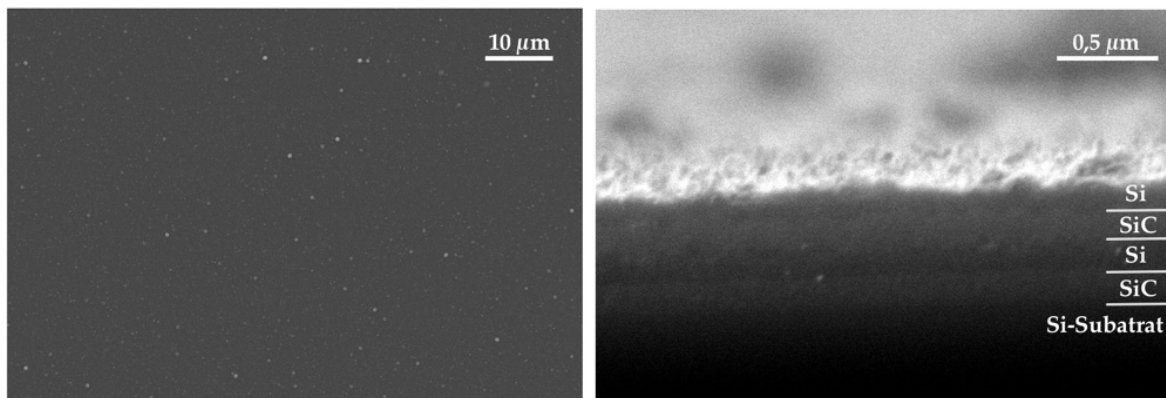


Abbildung 5.35: REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf Si

Da sich das Multischichten-System von dem Substrat teilweise ablöste und der abschließende Si-Film deutlich oxidationsempfindlicher als eine abschließende SiC-Schicht ist, wird im Folgenden ein Siliziumcarbid-Substrat verwendet. In Abbildung 5.36 ist ein weiteres Vier-Schichten-System dargestellt, bei dem die Abscheidedauer des Siliziums auf drei Minuten erhöht wurde und die Abscheidung auf einem SiC-Substrat erfolgte.

Man erkennt, dass der Partikelbefall der Oberfläche deutlich abgenommen hat, wodurch die Oberfläche glatter ist. Auch die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten sind glatter, weisen aber eine gewisse Rauheit auf. Trotz der Verlängerung der Abscheidedauer für die Siliziumschichten sind diese Schichten leicht dünner als die SiC-Filme. Die Dicke der einzelnen Schichten reicht nicht aus, um sie im EDX-Linescan aufzulösen (vgl. Abb 5.37). Der Siliziumanteil sollte bei einer gut aufgelösten Analyse zunächst ansteigen, da die erste Schicht auf dem SiC-Substrat aus reinem Silizium besteht. Anschließend sollte der Siliziumanteil auf 50 % abfallen, da eine Siliziumcarbid-Schicht folgt. Dieses Verhalten sollte sich aufgrund der

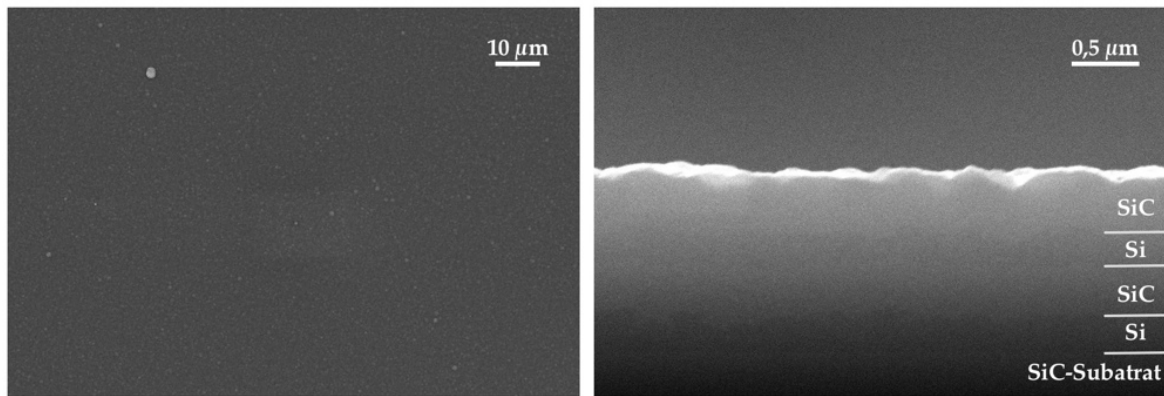


Abbildung 5.36: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf SiC

folgenden Si- und SiC-Filme einmalig wiederholen. Der Kohlenstoffgehalt sollte gegenläufig verlaufen und der Sauerstoffanteil sollte möglichst gering und konstant sein. Im Linescan ist nur zu erkennen, dass der Sauerstoff- und Kohlenstoffanteil zur Oberfläche hin ansteigen, wohingegen der Siliziumgehalt abnimmt. Dieser Anstieg des Sauerstoffgehalts spricht für eine leichte Oxidation der Oberfläche.

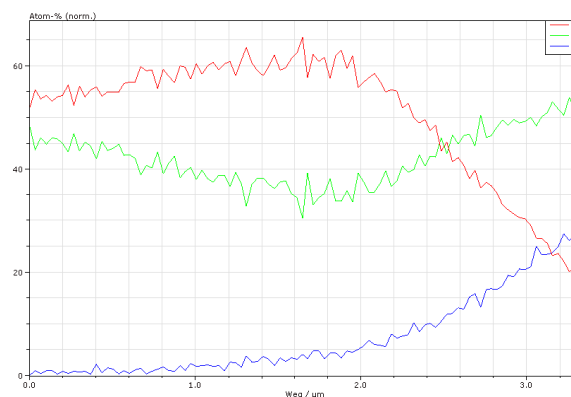


Abbildung 5.37: EDX-Linescan des Vier-Schichten-Systems auf SiC. Rot: Silizium, Grün: Kohlenstoff, Blau: Sauerstoff

Um weitere Informationen über die Zusammensetzung der einzelnen Schichten zu bekommen, wurden die Zeiten für die Si- und SiC-Abscheidung verdoppelt, um dickere Schichten zu erhalten. Als Substrat wurde ein Siliziumcarbid-Wafer gewählt, da die Haftung der Multilayer besser und die Oberfläche glatter als auf einem Si-Substrat war. Auf den entsprechenden REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 5.38) ist zu sehen, dass die Oberfläche erneut glatter ist und sich nur wenige Partikel finden. Die Grenzflächen zwischen den Schichten sind deutlich glatter und die verschiedenen Schichten sind ungefähr gleich dick (ca. 450 nm).



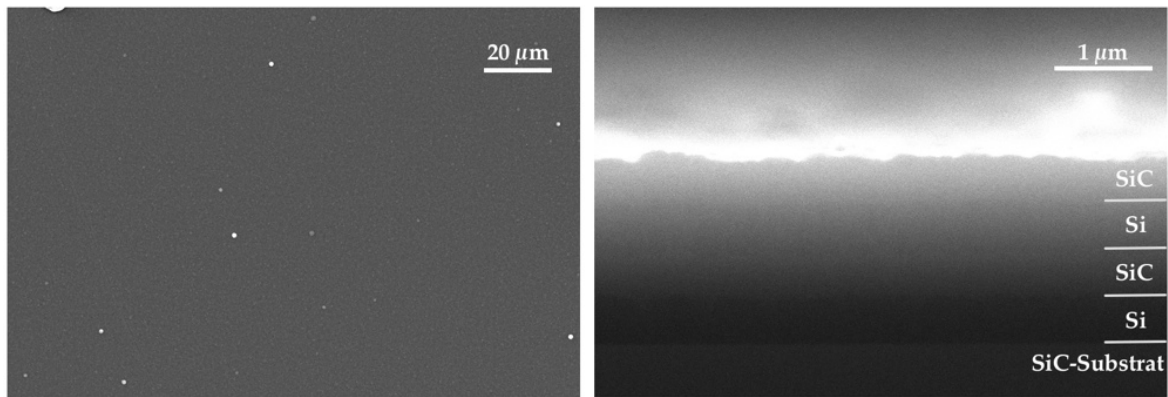


Abbildung 5.38: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer

Diese Schichtdicke ist ausreichend, um die Schichten im EDX-Linescan voneinander zu unterscheiden (vgl. Abb. 5.39). Man erkennt, dass der Kohlenstoff- (grün) und Siliziumanteil (rot) zunächst parallel verlaufen (50 %). In diesem Abschnitt wurde also das SiC-Substrat detektiert. Anschließend steigt der Siliziumanteil an und der Kohlenstoffgehalt nimmt im gleichen Maße ab, was der ersten Silizium-Schicht entspricht. Es folgt eine Siliziumcarbid-Schicht, weshalb der Siliziumgehalt abfällt und der Kohlenstoffanteil wieder ansteigt, bis sie sich bei ungefähr 50 % berühren. Der SiC-Film hat das gewünschte C/Si-Verhältnis von ungefähr 1. Da eine Silizium- und eine SiC-Schicht folgen, wiederholt sich der Kurvenverlauf. Der Sauerstoffgehalt, welcher durch die blaue Gerade repräsentiert wird, verläuft zunächst konstant auf einem niedrigen Niveau. Lediglich zur Oberfläche hin steigt er leicht an, was durch eine Oxidation der Oberfläche hervorgerufen wird.

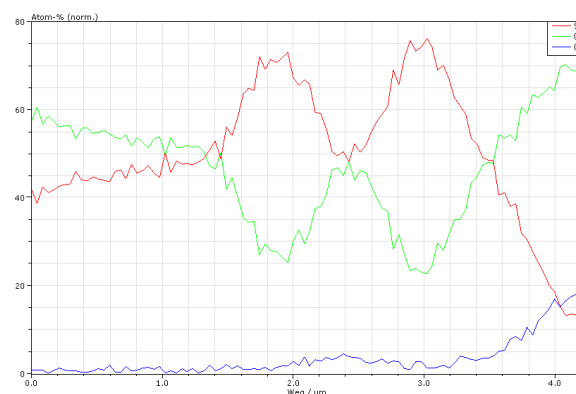


Abbildung 5.39: EDX-Linescan des Vier-Schichten Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer. Rot: Silizium, Grün: Kohlenstoff, Blau: Sauerstoff

Obwohl die EDX-Analyse Aufschluss über die Zusammensetzung der einzelnen Schichten gibt, ist nicht zu erkennen, ob eine klare Grenzfläche besteht oder der

Übergang diffus verläuft. Deshalb wurden TEM-Aufnahmen von diesem Vier-Schicht-System erstellt, die in der Abbildung 5.40 dargestellt sind. Man erkennt, dass die einzelnen Schichten klare Grenzflächen haben und ungefähr gleich dick sind. Außerdem sieht man, dass die Silizium-Schichten kristallin sind, wohingegen die SiC-Filme eher amorph zu sein scheinen. Diese Ergebnisse wurden bei gleichen Abscheidebedingungen schon in den Vorversuchen erhalten und durch Röntgendiffraktometrie bestätigt. Außerdem erkennt man im vergrößerten Ausschnitt der ersten Si-Schicht die Kristallinität.

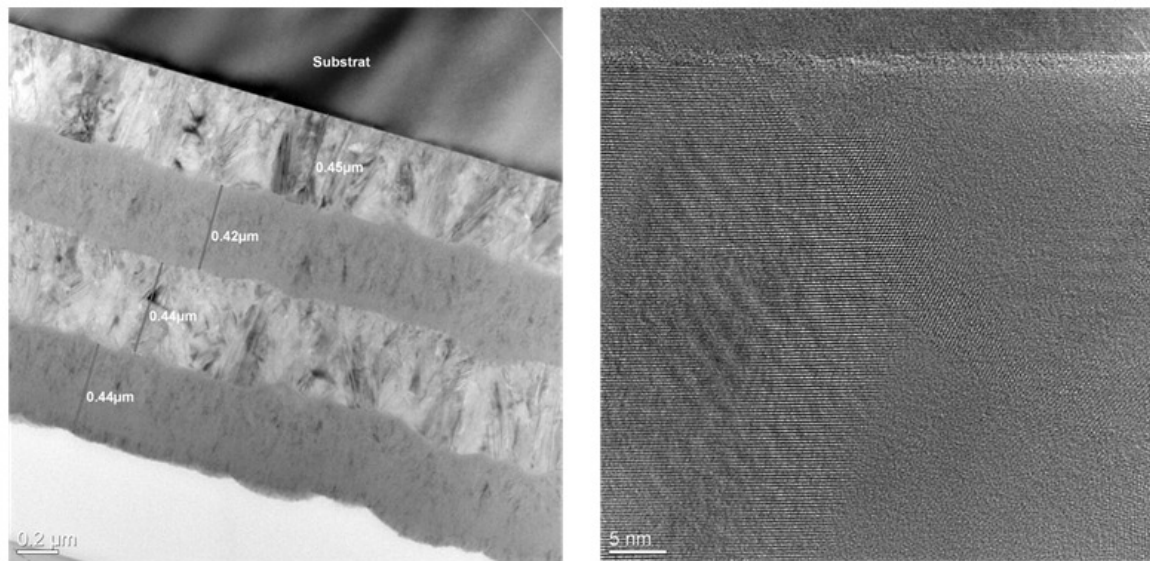


Abbildung 5.40: TEM-Aufnahmen des Vier-Schicht-Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer

Zur weiteren Bestätigung der klaren Abgrenzung der einzelnen Schichten wurde mit Hilfe des TEM ein EDX-Linescan aufgenommen (vgl. Abb. 5.41). Die Linie repräsentiert den Kohlenstoffgehalt innerhalb der Schichten. Es ist ein klarer Anstieg und Abfall an den Grenzflächen zu erkennen. Dieser Verlauf zeigt, dass es nicht zur Diffusion zwischen den einzelnen Schichten kommt und klare Grenzflächen vorherrschen.

Neben den Vier-Schicht-Systemen wurde ein System, bestehend aus zehn einzelnen Schichten, hergestellt. In Abbildung 5.42 sind die REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts dargestellt. Es wurde ein SiC-Substrat verwendet und ähnlich wie bei den vorhergehenden Systemen ist die Oberfläche leicht rau. Außerdem konnten wenige Partikel an der Oberfläche detektiert werden. Der Querschnitt

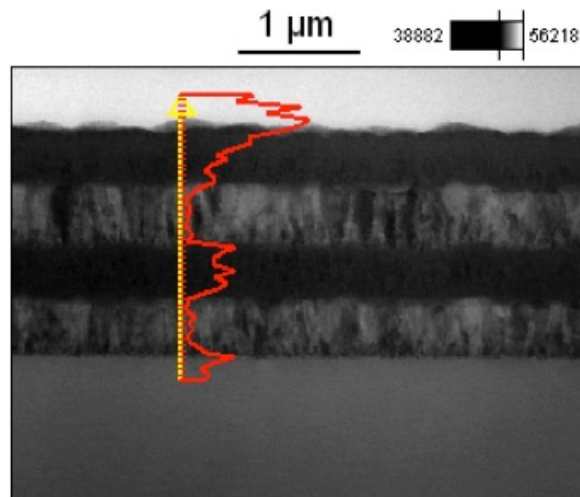


Abbildung 5.41: EDX-Linescan der Vier-Schichten-Systems auf SiC, aufgenommen mit Hilfe des TEM

zeigt, dass die Siliziumcarbid-Schichten leicht dicker sind als die Si-Filme. Außerdem zeigen auch die Grenzflächen eine gewisse Rauheit.

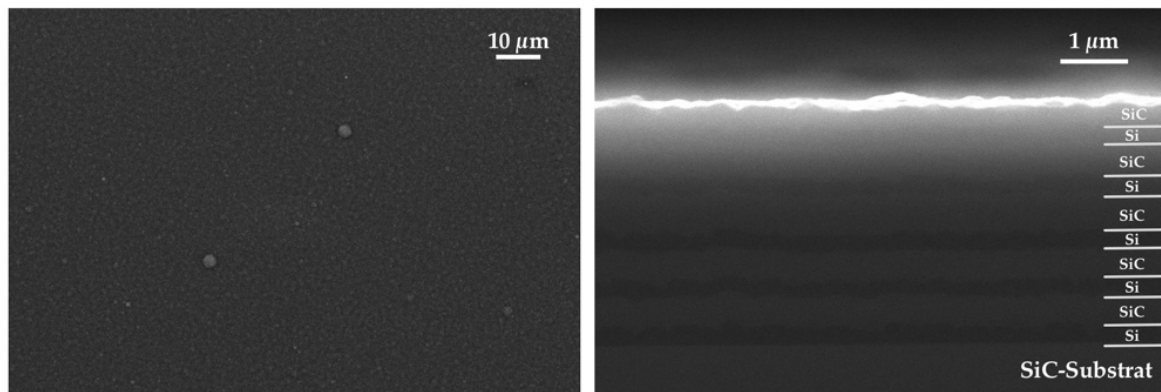


Abbildung 5.42: REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts eines Zehn-Schichten-Systems auf SiC

Aufgrund der geringen Haftung der Multilayer auf dem SiC-Substrat war es nicht möglich, die Probe im TEM zu analysieren, da die Probe nicht präpariert werden konnte. Allerdings konnten zur besseren Darstellung des Querschnitts ESEM-Aufnahmen vom Zehn-Schichten-System erstellt werden. Diese Aufnahmen (vgl. Abb. 5.43) verdeutlichen erneut die angesprochenen Charakteristika (dickere SiC-Schicht, raue Oberfläche und Grenzflächen).

Durch die Kombination der Abscheidungen von SiC-Filmen aus dem Precursor  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und von Si-Filmen mit Hilfe von  $\text{SiH}_4$  konnten Si/SiC-Multilayer erzeugt werden. Diese Systeme konnten aus vier und zehn Schichten aufgebaut werden.

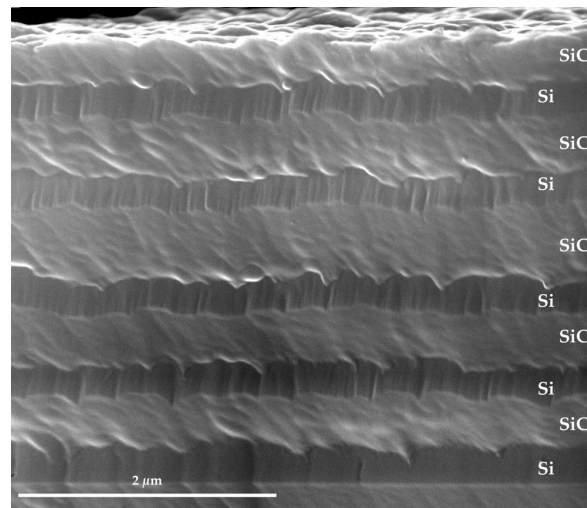


Abbildung 5.43: ESEM-Aufnahme des Querschnitts des Zehn-Schichten-Systems auf SiC

Die Multilayer zeigten eine bessere Haftung auf einem SiC-Substrat, weshalb dieses als Substrat bevorzugt wurde. Die einzelnen Grenzflächen der Schichten zeigen eine gewisse Rauheit, sind aber klar voneinander abgegrenzt. Ebenso wie bei der Darstellung der einzelnen Schichten, kann die Schichtdicke der einzelnen Filmlagen über die Abscheidedauer linear korreliert werden.

## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

In dem vorliegenden ersten Teil der Arbeit wurden die drei Verbindungen Tetramethylsilan, Phenylsilan und Triethylsilan im Hinblick auf ihre Eignung als *Single Source Precursoren* für die Darstellung von stöchiometrischen Siliziumcarbid-Filmen untersucht. Die Abscheidungen der Filme erfolgte in einem Cold Wall CVD-Reaktor mit einem induktiv geheizten Graphitsuszeptor, der als Substratheizer und -halter diente.

Zum Vergleich der Precursoren wurden Abscheidungen bei 1100 °C mit konstanten Bedingungen durchgeführt; lediglich der Precursor wurde variiert. Neben der unterschiedlichen Morphologie der Filmoberfläche hatten die Schichten unterschiedliche Zusammensetzungen und Kristallinität. Mit dem Precursor Phenylsilan konnten amorphe, kohlenstoffreiche SiC-Filme gewachsen werden, deren Oberfläche eine wulstige Struktur aufwies. Die Schichten, die mit Tetramethylsilan erzeugt wurden, waren glatt, zeigten aber einen starken Partikelbefall. Auch diese Filme waren amorph, hatten ein besseres C/Si-Verhältnis und waren leicht kohlenstoffreich. In weiteren Versuchen zeigte sich, dass Tetramethylsilan bereits ab 1000 °C kohlenstoffreiche SiC-Filme bildet, diese Filme allerdings viele Partikel an der Oberfläche aufweisen.

Der Precursor Triethylsilan war am besten für die Darstellung von Siliziumcarbid-Schichten geeignet. Die Schichten wiesen ein stöchiometrisches C/Si-Verhältnis auf und zeigten im Röntgendiffraktogramm schwache Reflexe für kubisches  $\beta$ -SiC. Im Raman-Spektrum konnte amorpher Kohlenstoff detektiert werden. Die erzeugten Schichten bestehen somit aus  $\beta$ -SiC, haben aber auch einen amorphen Anteil. Die Filmoberfläche bestand aus einem dichten Kugelverbund, auf dem wenige Partikel detektiert wurden. Die Ausprägung dieses Kugelverbunds nimmt mit abnehmender Substrattemperatur ab. Es zeigte sich, dass Triethylsilan bereits ab einer

Substrattemperatur von 1000 °C stöchiometrisches SiC bildet, weshalb die weiteren Abscheidebedingungen bei dieser Temperatur optimiert wurden.

Es wurde eine lineare Abhängigkeit der Schichtdicke von der Abscheidedauer ermittelt. Die Wachstumsgeschwindigkeit für die SiC-Filme beträgt 4,2 µm/h und ist deutlich höher als die bisher in der Literatur beschriebenen Geschwindigkeiten für *Single Source Precursoren*.

Zur Unterdrückung der Partikelbildung wurde der Trägergasstrom mit einem weiteren Argon-Strom verdünnt. Des Weiteren wurde zusätzliches getrocknetes Argon verwendet, um auch letzte Spuren von Wasser und Sauerstoff zu entfernen, die für die Partikelbildung verantwortlich sein könnten. In diesen Versuchen stellte sich heraus, dass der Partikelbefall der Oberfläche bei einer Verdünnung von 1:80 (Trägergas zu zusätzlichem Ar-Strom) minimal ist und durch die zusätzliche Trocknung weiter verringert werden kann.

Neben der Darstellung von SiC-Filmen wurde die Herstellung von Silizium-Schichten mit dem Precursor Silan untersucht. Die Abscheidungen fanden im Hinblick auf die Erzeugung der Multilayer bei gleichen Bedingungen wie die Erzeugung der SiC-Filme statt; die Substrattemperatur lag bei 1000 °C und der Trägergasstrom wurde durch einen zusätzlichen Argon-Strom 1:80 verdünnt. Es konnten so kristalline Silizium-Filme gewachsen werden, die eine ähnliche Wachstumsgeschwindigkeit wie die SiC-Filme aufwiesen.

Basierend auf den Ergebnissen für die SiC- und Si-Schichten wurden Si/SiC-Multilayer hergestellt. Es konnten verschiedene Vier-Schichten-Systeme auf einem Silizium-Substrat und auf einem Siliziumcarbid-Substrat dargestellt werden. Diese Systeme haben kristalline Silizium-Schichten, wohingegen die SiC-Schichten eher amorph sind. Bei der EDX-Linescan-Analyse der Querschnitte konnte gezeigt werden, dass die einzelnen Schichten klare Grenzflächen haben und keine Diffusion zwischen den Schichten stattfindet. Außerdem konnte ein System bestehend aus zehn alternierenden Si- und SiC-Schichten erzeugt werden. Bei allen Multischicht-Systemen bestand nur eine geringe Haftung zwischen den Multilayern und dem Substrat, sodass eine detailliertere Analyse nicht möglich war.

Die Kristallinität der Siliziumcarbid-Filme könnte durch die Erhöhung der Substrattemperatur oder ein nachträgliches Tempern verbessert werden. Das Tempern

sollte bei Temperaturen um 1200 °C und unter Sauerstoffausschluss stattfinden. Der Ausschluss von Sauerstoff ist nötig, da der Film sonst oxidieren würde und man eine SiO<sub>2</sub>-Schicht erhalten würde.

Für eine thermoelektrische Anwendung sollte die Schichtdicke der einzelnen Multilayer verringert werden. Die Verringerung der Schichtdicke kann über die Abscheidauer erfolgen, da diese Parameter linear voneinander abhängen. Zudem ist es für den Einsatz in thermodynamischen Bauteilen notwendig, dass die Anzahl der Schichten erhöht wird.





## EXPERIMENTELLER TEIL

---

### 7.1 ANALYTIK

#### 7.1.1 *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Für die REM-Aufnahmen wurde ein JSM-6510, Spezifikation Wolfram-Filament, der Firma Jeol verwendet.

Die ESEM-Aufnahmen (Environmental Scanning Electron Microscopie) wurden von Herrn S. Boukercha an einem Quantax 400 FEG, Spezifikation Feldemissionskathode, der Firma FEI durchgeführt.

#### 7.1.2 *Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)*

Das REM ist mit der EDX-Einheit Quantax 400 der Firma Bruker ausgestattet, womit die Quantifizierung der Zusammensetzung der Schichten bestimmt wurde.

Das ESEM besitzt zur Quantifizierung ein EDAX-Analysesystem.

#### 7.1.3 *Pulverdiffraktometrie (PXRD)*

Die Pulverdiffraktogramme wurde mit dem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE mit einem LYNXEYE Detektor (beides Firma Bruker) aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm DIFFRAC<sup>plus</sup> Evaluation verwendet.

#### 7.1.4 *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

Die TEM-Aufnahmen wurden von Herrn Dr. W. Assenmacher (Universität Bonn) an einem Philips CM 300 FEG/UT durchgeführt.

### 7.2 ARBEITSTECHNIKEN

Die CVD-Studien wurden unter striktem Wasser- und Sauerstoff-Ausschluss unter Argon-Atmosphäre durchgeführt, da die verwendeten Precursoren teilweise hohe

Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit aufweisen. Außerdem sollte die Oxidation bzw. Hydrolyse der erzeugten Schichten verhindert werden.

Das verwendete Argon (Firma Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde zunächst durch das Überleiten über Molekularsieb 4 Å, Sicapent ( $P_4O_{10}$  mit Feuchtigkeitsindikator) und BTS-Katalysator (60 °C) getrocknet. Um letzte Spuren von Sauerstoff und Wasser zu entfernen, wurde ein weiterer Trocknungsturm, bestehend aus Chrom(II)-oxid (CrO) und Molekularsieb (4 Å), vor die CVD-Anlage geschaltet.

Die Silizium- bzw. Siliziumcarbidwafer wurden vor dem Gebrauch durch Eintauchen für 30 Sekunden in ethanolisches Kaliumhydroxid entfettet. Anschließend wurden sie mit Ethanol, p.a., und bidestilliertem Wasser abgespült. Die oberste Oxidschicht auf den Wafern wurde durch Flusssäure entfernt. Dazu wurde der Wafer 30 Sekunden lang in 30 %-ige Flusssäure eingetaucht und dann erneut mit bidestilliertem Wasser und Ethanol, p.a., abgespült. Zurückbleibendes Ethanol wurde im Argonstrom verdampft.

Die Bubblersysteme wurden in einer Glovebox (Firma Braun, München oder Firma BS) mit Precursor befüllt. Die CVD-Anlage wurde vor der Abscheidung über einen längeren Zeitraum evakuiert und das Substrat währenddessen aufgeheizt, um Sauerstoff und Restfeuchte zu entfernen.

### 7.3 VERWENDETE CHEMIKALIEN

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben.

Tetramethylsilan	$(CH_3)_4Si$	Fa. fluorochem
Triethylsilan	$(C_2H_5)_3SiH$	Fa. fluorochem
Phenylsilan	$(C_6H_5)SiH_3$	Fa. fluorochem
Silan	$SiH_4$	Fa. Air Liquide
Flusssäure	HF	Fa. Fisher Chemicals

### 7.4 MOCVD-STUDIEN

Alle Abscheideversuche wurden in dem in Kapitel 5.3 beschriebenen CVD-Reaktor durchgeführt. Dazu wird ein Silizium-Wafer bzw. Siliziumcarbid-Wafer mit Molybdänklammern auf dem Graphitsuszeptor, der sowohl als Substratheizer als auch

-halter dient, befestigt. Die Wafer wurden, wie in Abschnitt 12.2 beschrieben, vorbehandelt. Nachdem sowohl Wafer als auch die Probenbubblers eingebaut wurden, wird die CVD-Anlage evakuiert. Währenddessen wird der Suszeptor langsam durch schrittweises Erhöhen der Spannung, die an der Kupferspule anliegt, auf die gewünschte Temperatur geheizt. Ist diese Temperatur erreicht, werden der Suszeptor und das Substrat für eine weitere Stunde ausgeheizt. Wird mit einem zusätzlichen Gasstrom zum Verdünnen des eigentlichen Trägergasstromes gearbeitet, wird dieses Verdünnungsgas schon während der Aufheizphase zugeführt. So kann ein rapider Spannungs- und somit Temperaturabfall des Suszeptors während der Probenzugabe weitestgehend verhindert werden.

Nach dem Auf- und Ausheizen wird langsam das Ventil zum temperierten Precursorbubblers geöffnet, um die Abscheidung einzuleiten. Der Precursor strömt nun im Trägergasstrom zum beheizten Substrat. Die entstehenden Abfall- und Nebenprodukte werden in einer Kühlfalle, die je nach Anwendung mit Stickstoff oder einem Isopropanol-Trockeneis-Gemisch gekühlt wird, kondensiert. Nachdem die gewünschte Abscheidedauer abgelaufen ist, wird das Ventil zum Bubbler geschlossen und das beschichtete Substrat für eine weitere Stunde nachgetempert. Anschließend wird der Heizer langsam abgekühlt und das System erst bei Raumtemperatur belüftet, um eine Oxidation der erzeugten Schichten möglichst zu verhindern.

Die folgenden Tabellen führen die Abscheidungen auf, die mit den verschiedenen Precursoren im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Bei den Abscheidungen von SiC-Filmen wurden Silizium-Substrate und bei den Abscheidungen von Si-Filmen wurden Siliziumcarbid-Substrate verwendet.

Tabelle 7.1: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zum Vergleich der Precursoren

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	EDX (Si/C)	C/Si
Me <sub>4</sub> Si	1100 °C	30 Min	2 sccm	38:60 At-%	1,58
PhSiH <sub>3</sub>	1100 °C	30 Min	2 sccm	21:79 At-%	3,78
Et <sub>3</sub> SiH	1100 °C	30 Min	2 sccm	45:53 At-%	1,18

Tabelle 7.2: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Temperaturabhängigkeit von Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit  $\text{Me}_4\text{Si}$ 

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	EDX (Si/C)	C/Si
				Si/C	
$\text{Me}_4\text{Si}$	900 °C	30 Min	2 sccm	81:16 At-%	0,20
$\text{Me}_4\text{Si}$	1000 °C	30 Min	2 sccm	28:60 At-%	1,56
$\text{Me}_4\text{Si}$	1100 °C	30 Min	2 sccm	38:60 At-%	1,58
$\text{Me}_4\text{Si}$	1150 °C	30 Min	2 sccm	37:60 At-%	1,62

Tabelle 7.3: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Temperaturabhängigkeit von Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	EDX (Si/C)	C/Si
$\text{Et}_3\text{SiH}$	800 °C	30 Min	2 sccm	70:24 At-%	0,34
$\text{Et}_3\text{SiH}$	900 °C	30 Min	2 sccm	49:40 At-%	0,82
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	30 Min	2 sccm	48:47 At-%	0,98
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1100 °C	30 Min	2 sccm	45:53 At-%	1,18

Tabelle 7.4: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Abhängigkeit von Schichtdicke und Abscheidedauer

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	EDX (Si/C)	C/Si
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	30 Sek	2 sccm	72:24 At-%	0,33
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	45 Sek	2 sccm	64:30 At-%	0,46
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	60 Sek	2 sccm	64:31 At-%	0,48
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	2 Min	2 sccm	53:43 At-%	0,80
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	5 Min	2 sccm	52:43 At-%	0,83
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	10 Min	2 sccm	49:46 At-%	0,94
$\text{Et}_3\text{SiH}$	1000 °C	30 Min	2 sccm	48:47 At-%	0,98

Tabelle 7.5: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Verdünnung des Trägergasstromes

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	Verdünnung	EDX (Si/C)	C/Si
Et <sub>3</sub> SiH	1000 °C	1 Min	2 sccm	1:10	95:4 At-%	0,04
Et <sub>3</sub> SiH	1000 °C	1 Min	2 sccm	1:20	85:13 At-%	0,15
Et <sub>3</sub> SiH	1000 °C	1 Min	2 sccm	1:40	91:6 At-%	0,06
Et <sub>3</sub> SiH	1000 °C	2 Min	1 sccm	1:80	72:24 At-%	0,33

Tabelle 7.6: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen mit Silan

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	Verdünnung	EDX (Si/C)
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	1 Min	1 sccm	1:80	72:26 At-%
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	2 Min	1 sccm	1:80	81:10 At-%
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	5 Min	1 sccm	1:80	78:15 At-%
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	10 Min	1 sccm	1:80	95:4 At-%

Tabelle 7.7: Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen der Multilayer

Precursor	Temperatur	Dauer	Ar-Fluss	Verdünnung	Substrat	Schichten
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	2 Min	1 sccm	1:80	Si	4
Et <sub>3</sub> SiH		2 Min				
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	2 Min	1 sccm	1:80	SiC	4
Et <sub>3</sub> SiH		3 Min				
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	4 Min	1 sccm	1:80	SiC	4
Et <sub>3</sub> SiH		6 Min				
SiH <sub>4</sub>	1000 °C	2 Min	1 sccm	1:80	SiC	10
Et <sub>3</sub> SiH		3 Min				



## Teil III

### Bismut-Tellurid Nanopartikel





## EINLEITUNG

---

### 8.1 BISMUT-TELLURID

Bismuttellurid ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) gehört aufgrund seiner herausragenden thermoelektrischen Eigenschaften zu den am häufigsten verwendeten thermoelektrischen Materialien. Es besitzt als Bulkmaterial bei 300 K einen ZT-Wert von 0,67.<sup>[118]</sup> Theoretisch<sup>[13,118]</sup> und experimentell<sup>[16,22,119,120]</sup> wurde gezeigt, dass durch Nanostrukturierung des Materials seine thermoelektrischen Eigenschaften deutlich verbessert werden können.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  hat eine rhomboedrische Kristallstruktur (Punktgruppe  $R\bar{3}m$ ) mit fünf Atomen in der Elementarzelle (zwei Bismut- und drei Telluratome). Die hexagonale Zelle des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  besitzt die Gitterparameter  $a_H = 4,395(3) \text{ \AA}$  und  $c_H = 30,33(1) \text{ \AA}$ .<sup>[121]</sup> Diese hexagonale Zelle ist aus 15 Schichten aufgebaut, welche entlang der c-Achse angeordnet sind. Die Atome der einzelnen Schichten sind identisch und bilden ein ebenes, hexagonales Gitter. Je fünf Schichten bilden ein sogenanntes Quintuple, welches die Sequenz  $-\text{Te}_{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}_{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}_{(1)}-$  besitzt (vgl. Abb. 8.1). Die Indices (1) und (2) bezeichnen zwei unterschiedliche chemische Zustände des Telluranions. Die äußeren  $\text{Te}_{(1)}$ -Atome sind stark an die drei umliegenden  $\text{Te}_{(1)}$ -Atome der Schicht und das Bi-Atom des Quintuples gebunden. Die Bindung zur  $\text{Te}_{(1)}$ -Schicht des benachbarten Quintuples erfolgt über eine schwache Van-der-Waals-Wechselwirkung. Die starken Bindungen innerhalb des Quintuples sind kovalent ( $\text{Bi}-\text{Te}_{(2)}$ ); sie zeigen teilweise auch ionischen Charakter ( $\text{Te}_{(1)}-\text{Bi}$ ). Diese Bindungssituation innerhalb des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristalls (van-der-Waals-Lücke) führt dazu, dass der Kristall bevorzugt an der  $\text{Te}_{(1)}-\text{Te}_{(1)}$ -Bindung gespalten wird.<sup>[10,122]</sup>

Die lockere Schichtstruktur des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Kristalls begünstigt, dass man bei der Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanomaterialien häufig bismut- oder tellurreiche Materialien erhält. Zusätzliche Bismut- oder Telluratome können zwischen den hexagonalen

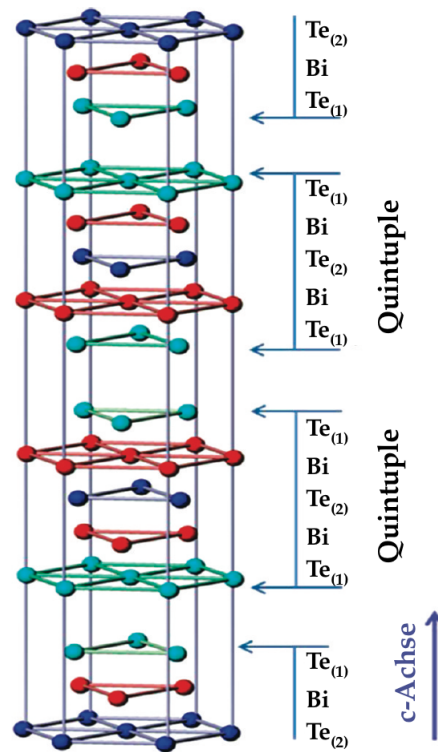


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[122]</sup>

Schichten der rhomboedrischen Struktur eingebaut werden. Dieser Einbau führt z.B. zu bismutreichem  $(\text{Bi}_2)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_y$ -Material. Bisher konnten mit keinem Precursor Materialien mit der richtigen Stöchiometrie (Bi/Te - 2:3) erhalten werden.<sup>[123]</sup> Allerdings kann der schichtweise Aufbau auch genutzt werden, um gezielt bismut- oder tellurreiche Materialien herzustellen oder Fremdatome in das System einzubringen (Dotieren).

Im Zusammenhang mit der Effizienzsteigerung von thermoelektrischen Materialien<sup>[1,10]</sup> und in Bezug auf topologische Isolatoren<sup>[23,109,124,125]</sup> werden ternäre und quarternäre Systeme basierend auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erforscht. Bei der Darstellung dieser ternären und quarternären Systeme ist die Schichtstruktur vorteilhaft. Des Weiteren bilden  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  isomorphe Kristalle; sie haben die gleiche Symmetrie, ähnliche Gitterparameter und ähnliche chemische Eigenschaften. Aufgrund der ähnlichen Atomradien von Bismut ( $1,46 \text{ \AA}$ ) und Antimon ( $1,40 \text{ \AA}$ ) sowie Tellur ( $1,36 \text{ \AA}$ ) und Selen ( $1,16 \text{ \AA}$ ) können sich diese Elemente im Kristall gegenseitig ersetzen.<sup>[10]</sup>

Neben  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  existieren noch weitere Bismuttelluridphasen (vgl. Abb. 8.2). *Abrikosov et al.* konnten 1958 bei ihrer Untersuchung des Phasendiagramms von Bis-

mut und Tellur die Phasen  $\text{Bi}_{14}\text{Te}_6$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ,  $\text{BiTe}$  und  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bestimmen.<sup>[126]</sup> *Imamov* und *Smileitov* wiesen 1971 die Existenz von fünf weiteren Phasen nach:  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_5$ ,  $\text{Bi}_8\text{Te}_9$ ,  $\text{Bi}_8\text{Te}_7$  und  $\text{Bi}_6\text{Te}_5$ .<sup>[127]</sup> Der Fokus der Forschung liegt jedoch aufgrund der herausragenden thermoelektrischen Eigenschaften bei Raumtemperatur auf der Phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

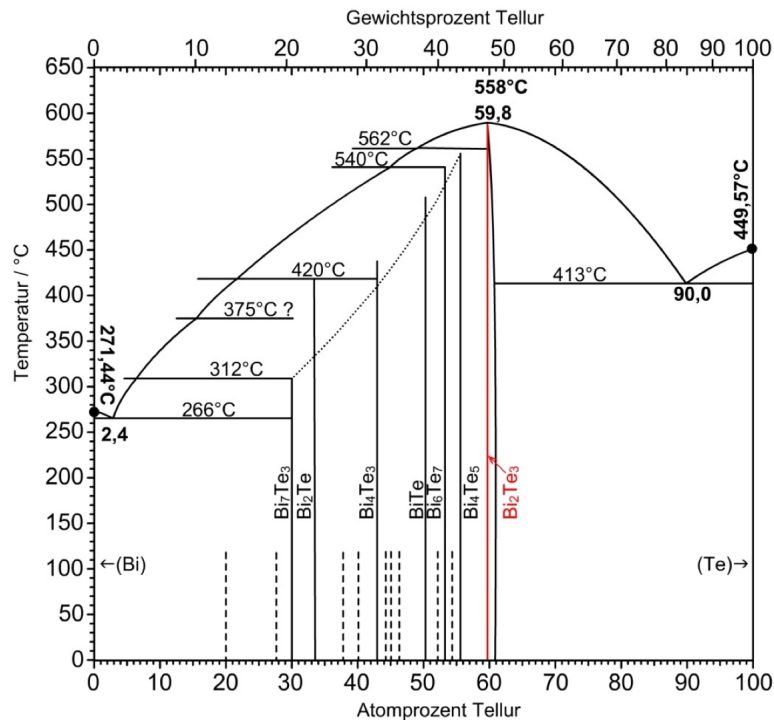


Abbildung 8.2: Phasendiagramm Bismut-Tellur<sup>[128,129]</sup>

## 8.2 NANOSKALIGE MATERIALIEN

Nanoskalige Materialien stehen aufgrund ihrer vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten, z.B. in der Mikro- und Optoelektronik und in thermoelektrischen Elementen, seit vielen Jahren im Forschungsfokus. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Nanomaterialien unterscheiden sich teilweise deutlich von den entsprechenden Bulkmaterialien.<sup>[120,130]</sup>

Nanopartikel weisen zumindest in eine Raumrichtung eine Größe zwischen 1 und 100 nm auf. Ihre Eigenschaften lassen sich über ihre Form und Größe beeinflussen, weshalb das Interesse an form- und größenkontrollierten Synthesen solcher Nanopartikel steigt.

Eine Klassifizierung der Partikel kann in Abhängigkeit der Form nach der Dimension der Partikel erfolgen. Es werden 0D- (Quantum Dots), 1D- (Quantum Wires

oder Nanodrähte) und 2D-Materialien (Quantum Wells oder Filme) unterschieden. Die energetische Bandstruktur der Materialien, welche die elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften bestimmt, hängt direkt von der Größe ab.<sup>[131,132]</sup> Die elektronischen Zustandsdichten der verschieden dimensionierten Materialien sind in Abbildung 8.3 dargestellt.

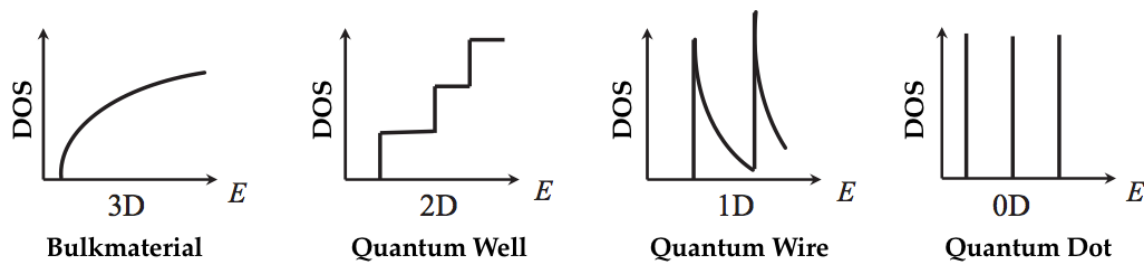


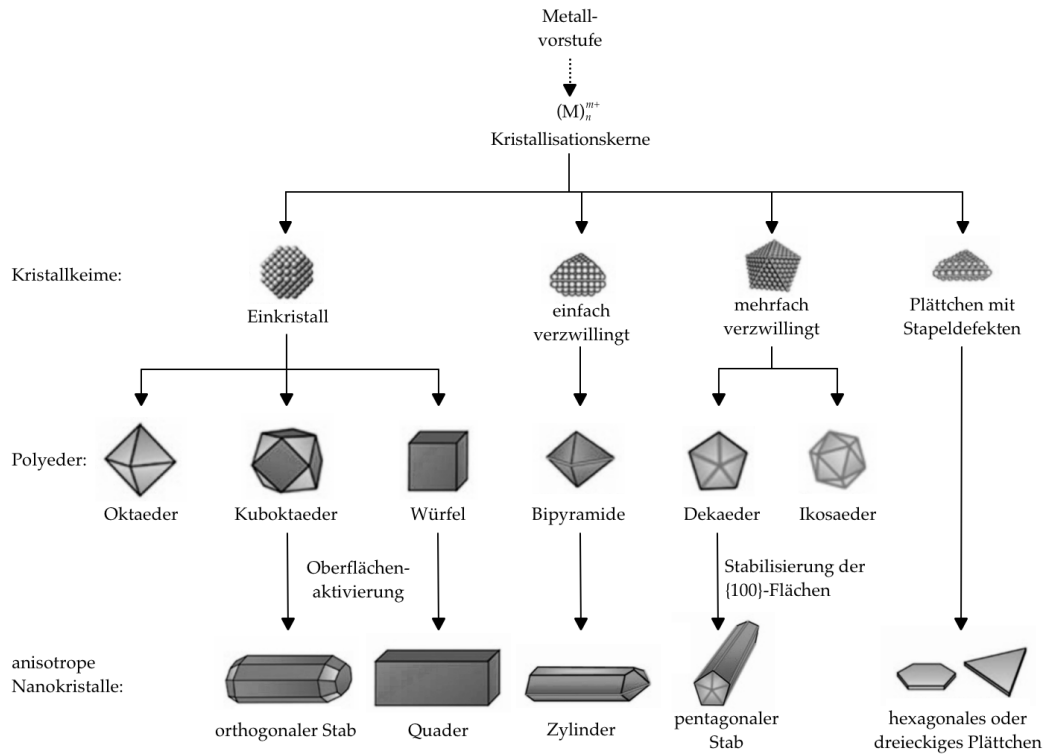
Abbildung 8.3: Elektronische Zustandsdichten von 3D-(Bulk), 2D-(Quantum Well, Filme), 1D-(Quantum Wire, Nanowire) und 0D-Materialien (Quantum Dots)<sup>[120]</sup>

Die Synthese von Nanomaterialien kann in zwei generelle präparative Techniken eingeteilt werden: Die physikalische Methode, auch *top-down* Methode genannt, geht vom festen, makroskopischen Körper aus, der bis auf die Größe von Nanopartikeln zerkleinert wird. Als Zerkleinerungsverfahren werden Mahlen, Ätzen, Lithographie oder Laserablation eingesetzt. Das chemische Verfahren, welches auch als *bottom-up* Methode bezeichnet wird, beschreibt den umgekehrten Fall; als Startmaterial dienen molekulare Precursoren, die in Flüssigkeiten oder in der Gasphase möglichst kontrolliert zu Nanopartikeln heranwachsen.<sup>[133,134]</sup> Das *bottom-up* Verfahren in Lösung basiert auf der Reduktion von Metallsalzen, auf elektrochemischen Reaktionen oder auf der kontrollierten Zersetzung von metallorganischen Verbindungen.<sup>[135]</sup> Zu den bekanntesten Verfahren zählen das Hydrothermalverfahren, das Sol-Gel Verfahren, das Polyol-Verfahren und die Thermolyse. Beim Hydrothermalverfahren, welches auch Solvothermalverfahren genannt wird, findet die heterogene Reaktion im flüssigen Medium (Wasser oder Ammoniak) oberhalb des Siedepunktes und bei Drücken über 1 bar statt.<sup>[6]</sup> Die Sol-Gel-Methode verwendet ein Sol, was eine Suspension aus Molekülen, Clustern oder kolloidal gelösten Teilchen ist. Dieses Sol wird durch den Entzug des Lösungsmittels geliert, wodurch ein Gel entsteht. In dieses Gel sind die gelösten Teilchen eingebaut, die durch Zersetzung des Gels in Nanopartikel überführt werden können.<sup>[6]</sup> Beim Polyol-Verfahren werden z.B. Ethylenglykol oder Hydrazin zum Lösen der Precur-

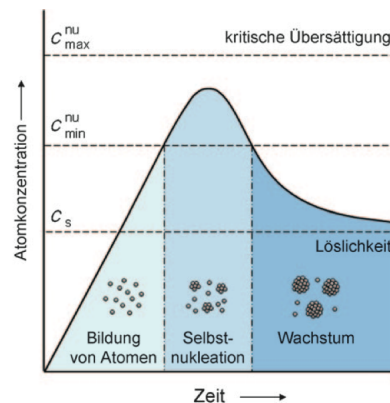
soren verwendet. Die Lösungsmittel dienen bei diesem Verfahren auch als Reduktionsmittel und oberflächenaktive Spezies.<sup>[133]</sup> In der Thermolyse werden metallorganische Precursoren verwendet, die in einem geeigneten Lösungsmittel allein durch Wärmezufuhr zersetzt werden.<sup>[133]</sup> Die Lösungsmittel, die in der Thermolyse eingesetzt werden, haben einen hohen Siedepunkt und sind inert gegenüber den Precursoren.

Zur Stabilisierung der Nanopartikel werden sogenannte *capping agents* eingesetzt (Verhinderung der Agglomeration, Verhinderung der Ostwald Reifung). Diese oberflächenaktiven Stoffe sind organische Moleküle oder Polymere, die mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen. Mit dieser funktionellen Gruppe koordinieren die *capping agents* an die Oberfläche der Nanopartikel und verhindern mit dem organischen Rest (Kohlenstoffkette) ein weiteres Wachstum und das Agglomerieren der Nanopartikel. In der Nanopartikelsynthese werden z.B. Oleylamin (OA), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Dodecanthiol (DDT) oder Trioctylphosphin (TOP) eingesetzt. Zusätzlich zur Stabilisation können die *capping agents* auch zur Formkontrolle der Nanopartikel eingesetzt werden. Die oberflächenaktiven Stoffe binden selektiv an bestimmte Kristallflächen, was zu einem anisotropen Wachstum führt. Diese Formkontrolle ist bisher nur für fcc-Metalle (z.B. Ag, Pt, Pd) intensiv untersucht und verstanden worden (vgl. Abb. 8.4).<sup>[131,136,137]</sup>

Die Nanopartikelsynthese in Lösung erfolgt nach dem Kristallwachstumsprozess, der 1950 von LaMer *et al.* an Schwefelkolloiden untersucht wurde. Durch die Zersetzung der Precursoren kommt es in der Lösung zu einem Anstieg der Atomkonzentration bis zu einem bestimmten Übersättigungspunkt  $c_{\min}^{\text{nu}}$ . Mit dem Überschreiten dieses Punktes kommt es zur Selbstnukleation; es werden Kristallisationskeime aus den Atomen gebildet. Durch dieses homogene Keimwachstum wird die Atomkonzentration in der Lösung verringert, bis schließlich ein Gleichgewicht erreicht wird. Es befinden sich genauso viele Atome in Lösung wie auf der Oberfläche der Kristallisationskeime (Maximum der Kurve (vgl. Abb. 8.5)). Die Atomkonzentration in Lösung sinkt im Laufe des Kristallisationsprozesse aufgrund weiterer Keimbildung wieder ab, bis sie unter den Übersättigungspunkt  $c_{\min}^{\text{nu}}$  sinkt. Ab diesem Zeitpunkt werden keine neuen Kristallisationskeime gebildet und es kommt zum Wachstum der gebildeten Keime.<sup>[131,138]</sup> Die Keime können zu Kristalliten anwachsen und zu

Abbildung 8.4: Nanokristallwachstum von fcc-Metallen (eigene Grafik nach Xia *et al.*)<sup>[131]</sup>

größeren Partikeln agglomerieren. Überschreiten diese Partikel eine gewisse Größe, bleiben sie nicht mehr kolloidal gelöst, sondern fallen als Feststoff aus. Neben der Agglomeration können größere Partikel auch durch Ostwald Reifung gebildet werden. Dabei lösen sich kleine Partikel zugunsten größerer Partikel auf und fördern so ihr Wachstum. Durch den Zusatz von *capping agents* können die kleinen Partikel stabilisiert und die Agglomeration sowie das Ausfallen der Partikel verhindert werden.

Abbildung 8.5: Mechanismus des Kristallwachstums nach LaMer *et al.*<sup>[131]</sup>

## ZIELSETZUNG

---

Das Ziel des zweiten Teils dieser Arbeit war die Darstellung möglichst hochstöchiometrischer  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit Hilfe nasschemischer Thermolysereaktionen. Für die Synthese wurden verschiedene *Dual Source Precursoren* eingesetzt, wobei verschiedene Tris(dialkylamino)bismutane ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ ) als Bismutquelle in Thermolysereaktionen mit dem Tellurprecursor Bis(triethylsilyl)tellurid ( $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) zu Bismuttellurid-Nanopartikeln umgesetzt wurden.

Die Thermolysereaktion zwischen  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bzw. die erzeugten Partikel sollten hinsichtlich verschiedener Einflussfaktoren untersucht werden. Dieser Einfluss sollte anhand von Partikelgröße, -morphologie und -zusammensetzung beurteilt werden. Zu den Einflussfaktoren zählen die Temperatur der Thermolysereaktion, die Versuchsbedingungen (Hot Injections), das Lösungsmittel, das Verhältnis der Edukte und der Einsatz von *capping agents*. Die aus den verschiedenen Versuchen gewonnen Erkenntnisse sollten mit den Ergebnissen der Thermolysereaktionen mit den anderen Bismutprecursoren ( $\text{Bi}(\text{NEt}_3)_3$ ,  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ ) und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  verglichen werden.

Zusätzlich sollten die Zersetzungsreaktionen von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Diethylditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ) bzw. von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und Trioctylphosphintellurid (TOP-Te) auf ihre Eignung zur Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln untersucht werden. Auch bei diesen Thermolysen sollte der Einfluss verschiedener Faktoren (Temperatur, Lösungsmittel, Reaktionszeit, Precursorverhältnis) auf die Partikelgröße, -morphologie und -zusammensetzung ermittelt werden.





## THEORETISCHE GRUNDLAGEN

---

### 10.1 STAND DER FORSCHUNG

Für die Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln wurde in der Vergangenheit eine Vielzahl an nasschemischen Methoden etabliert.<sup>[139,140]</sup> Trotzdem ist der Wachstumsmechanismus, der diesen Methoden zugrunde liegt, nicht vollständig aufgeklärt und verstanden. Es gibt deshalb keine generelle Strategie, um Nanopartikel mit einer engen Größenverteilung, zugeschnittenen Eigenschaften und einer gewünschten Morphologie zu erzeugen.<sup>[123,141]</sup>

Die Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln erfolgt hauptsächlich über *Dual Source Precursoren* (vgl. 5.1); hierzu werden zwei Precursoren eingesetzt, wovon einer als Bismut- und der andere als Tellurquelle dient. Alternativ können *Single Source Precursoren* verwendet werden, in denen die (stöchiometrische) Elementzusammensetzung der Partikel bereits auf molekularer Ebene vorliegt (vgl. Tabelle 10.1). Bisher sind nur wenige *Single Source Precursoren* für die Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln bekannt.<sup>[142–144]</sup>

Im Folgenden sind einige Beispiele für die Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln mit Hilfe des *Dual Source Ansatzes* aufgeführt. Der *Dual Source Ansatz* wurde z.B. von *Dirmeyer et al.* verfolgt. Sie verwendeten Bismutneodecanoat ( $\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_{10}\text{H}_{19})_3$ ) und Tri-*n*-octylphosphintellurid (TOP-Te) in langkettigen Thiolen, wie 1-Octanthiol, 1-Dodecanthiol oder Octadecanthiol, zur Darstellung von monodispersen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln bei einer Temperatur von 50 °C und 150 °C. Sie konnten zeigen, dass die Größe der Nanopartikel von der Synthesetemperatur und von der Länge der Alkankette des Thiols abhängt. Mit steigender Temperatur wächst die Partikelgröße, wohingegen durch Verlängerung der Alkanketten am Thiol die Partikel kleiner werden. Die verwendeten Thiole sind schwierig von den Nanopartikeln zu entfernen und stören das Verpressen in Pellets. Die erhaltenen nanostrukturierten Bulk-

Tabelle 10.1: Vor- und Nachteile von *Single* und *Dual Source Precursoren*

	<i>Single Source Precursoren</i>	<i>Dual Source Precursoren</i>
<b>Vorteile</b>	<p>stöchiometrisches Verhältnis bereits aus molekularer Ebene vorhanden</p> <p>Einsatz von nur einem Precursor (weniger Verunreinigungen)</p> <p>liefern häufig sehr reine und stöchiometrische Partikel</p> <p>Thermolysen können bei niedrigeren Temperaturen stattfinden</p>	<p>größere Variationsmöglichkeit der Precursoren</p> <p>häufig Flüssigkeiten</p> <p>teilweise kommerziell erhältlich</p>
<b>Nachteile</b>	<p>nur wenige Precursoren liefern auch die gewünschten stöchiometrischen Partikel</p> <p>häufig Feststoffe (geeignetes Lösungsmittel)</p> <p>nicht kommerziell erhältlich (aufwendige Synthese)</p>	<p>genaue Kontrolle über das Mischungsverhältnis erforderlich</p> <p>mehrere Precursoren kommen zum Einsatz (Verunreinigungen)</p> <p>Partikel können durch unerwünschte Nebenprodukte verunreinigt sein</p> <p>Thermolysen finden i.d.R. bei höheren Temperaturen statt</p>

materialien zeigen zwar eine geringere Wärmeleitfähigkeit als das entsprechende Bulkmaterial, aber die elektrische Leitfähigkeit konnte durch die Porosität nicht gesteigert werden.<sup>[145]</sup>

*Scheele et al.* stellten Bismuttellurid-Nanopartikel in einem zweistufigen Prozess her. Es wurden zunächst Bismut-Nanopartikel in verschiedenen Größen (7-40 nm) aus Bismutacetat ( $\text{Bi}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) in Dodecanthiol mit Oleylamin bei 60 °C hergestellt. Zu diesem Gemisch wurde TOP-Te gegeben und die Nanopartikel bei einer Temperatur von 110 °C erzeugt. Je nach Größe der zuvor hergestellten Bismut-Nanopartikel wurden rhomboedrische, leicht bismutreiche  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit Größen zwischen 7 und 50 nm hergestellt. Die durch Spark Plasma Sintern (SPS) hergestellten nanostrukturierten Pellets zeigen eine deutliche Verringerung der Wärmeleitfähigkeit und einen hohen Leistungsfaktor von  $5 \mu\text{W K}^{-2} \text{cm}^{-1}$ .<sup>[146]</sup> Derselbe zweistufige Prozess wurde zur Herstellung von  $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ -Nanoplättchen verwendet. Durch das Einbringen von Antimon wurde ein ternäres System erzeugt, welches einen um 15 % gesteigerten ZT-Wert gegenüber dem Bulkmaterial aufweist.<sup>[147]</sup>

Durch das Lösen eines Bismutchalkogens, typischerweise Bismutsulfid ( $\text{BiS}_3$ ), und elementaren Tellurs in Hydrazin wurden erfolgreich  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanostrukturen durch *Milliron et al.* hergestellt, welche allerdings erst durch ein nachträgliches Tempern bei  $400^\circ\text{C}$  ein stöchiometrisches Verhältnis aufwiesen.<sup>[148]</sup> Auch *Hussain et al.* verwendeten Hydrazin, um „blumenartige“  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel aus Bismutnitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ), Natriumtellurit ( $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ) und verschiedener Additive bei  $140^\circ\text{C}$  herzustellen.<sup>[149]</sup> Allerdings ist Hydrazin giftig, umweltgefährlich und sehr reaktiv gegenüber verschiedenen Oxidationsmitteln.<sup>[148,150,151]</sup>

*Toprak et al.* setzten Bismutnitrat ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ) und Telluroxid ( $\text{TeO}_2$ ) ein, um durch gemeinsames Fällern der gelösten Reagenzien die Precursoren für die Nanopartikelsynthese herzustellen. Die oxidierten Precursoren wurden zunächst bei  $250^\circ\text{C}$  calciniert und anschließend bei  $400^\circ\text{C}$  im Wasserstoffstrom reduziert. Auf diese Weise konnten phasenreine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit einer plättchenartigen Morphologie (ca. 80 nm groß) erzeugt werden. Durch SPS wurden diese Plättchen zu Pellets verarbeitet, welche einen ZT-Wert von 1,1 bei 340 K zeigten.<sup>[152]</sup>

*Kim et al.* synthetisierten Bismuttellurid-Nanopartikel mit verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen. Sie verwendeten die Precursoren Bismutnitrat, welches in einem Gemisch aus Ascorbinsäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) und EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ ) gelöst wurde, und elementares Tellurpulver, welches bei  $60^\circ\text{C}$  durch Natriumborhydrid ( $\text{NaBH}_4$ ) reduziert wurde. Anschließend wurden die Tellur-reichen Partikel im Wasserstoffstrom bei  $350^\circ\text{C}$  getempert. Aufgrund des Tellurüberschusses in den Partikeln (Eduktverhältnis von 2:3) wurden verschiedene stöchiometrische Eduktverhältnisse eingesetzt. *Kim et al.* zeigten, dass die  $\text{BiTe}$ -Nanopartikel mit einem stöchiometrischen Verhältnis von eins den höchsten Leistungsfaktor und einen ZT-Wert von 0,91 bei  $100^\circ\text{C}$  aufweisen.<sup>[153]</sup>

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - und Selen-dotierte  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -Nanopartikel wurden mit den Precursoren Bismutnitrat, Kaliumtellurit ( $\text{K}_2\text{TeO}_3$ ) und Natriumselenit ( $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ ) durch den Polyol-Prozess in Diethylglycol (DEG) bei  $240^\circ\text{C}$  synthetisiert. DEG dient bei der Synthese als Lösungsmittel sowie als Reduktionsmittel. Die phasenreinen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - und  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ -Nanopartikel sind hexagonale Plättchen, die an den Ecken abgerundet sind. Es wurde ein ZT-Wert von 0,54 bei Raumtemperatur für die Nanopartikel mit der Zusammensetzung  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Te}_{0,3}$  bestimmt.<sup>[141]</sup>

Hexagonale Plättchen und Stäbchen aus phasenreinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  wurden auch durch *Ruan et al.* hergestellt. Sie verwendeten Bismutnitrat, welches in Ölsäure ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ) und Octadecen ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ) gelöst wurde, und Trioctylphosphintellurid (TOP-Te). Sie konnten eine Abhängigkeit der Morphologie und der Kristallinität der Nanopartikel von der Synthesetemperatur (35 - 155 °C) zeigen.<sup>[154]</sup>

*Borca-Tasciuc et al.* erzeugten phasenreine, hexagonale  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel, die mit Schwefel dotiert waren. Die Synthese der Nanopartikel erfolgte in einer Mikrowelle in Thioglykolsäure (TGA) mit den Precursoren Bismutchlorid ( $\text{BiCl}_3$ ) und TOP-Te. Das nanostrukturierte Bulkmaterial hat einen ZT-Wert von 1,1 bei Raumtemperatur.<sup>[155]</sup>

Leicht Bismut-reiche  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanoflocken ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,9}$ ) wurden von *Jeong et al.* durch eine nasschemische Synthese mit Bismutnitrat und Natriumtellurit in Ethylenglykol hergestellt. Sie konnten zeigen, dass diese Nanoflocken, versetzt mit 10-15 %  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -Nanoflocken, bei 400 K einen ZT-Wert von 0,7 haben.<sup>[156]</sup>

*Stavila et al.* verwendeten Bismutoleat, welches aus Triphenylbismut und Ölsäure hergestellt wurde, und TOP-Te zur Darstellung von stöchiometrischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln. Sie konnten eine Temperaturabhängigkeit der Partikelmorphologie zeigen; so wurden bei niedrigen Temperaturen (60 °C) sphärische Nanopartikel (20 nm) und bei höheren Temperaturen (120-180 °C) plättchenförmige, verwachsene Nanopartikel (mehrere 100 nm) erzeugt. Bei Raumtemperatur liegt der ZT-Wert dieser Nanopartikel bei 0,38.<sup>[123]</sup>

Neben den aufgeführten Syntheserouten existiert eine Vielzahl an weiteren Beispielen für die Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln. Allerdings sind diese Routen ebenso wie einige der vorgestellten Synthesen nicht für die selektive Darstellung von phasenreinen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln geeignet. Aufgrund der Schichtstruktur des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ist der Einbau von zusätzlichem Bismut oder Tellur begünstigt, wodurch häufig bismut- oder tellurreiche Partikel erhalten werden.<sup>[123]</sup> Zusätzlich zur fehlenden Phasenreinheit der Nanopartikel haben die Syntheserouten weitere Nachteile: Beim Einsatz von *capping agents* besteht die Gefahr, dass diese Additive nicht vollständig entfernt werden können und die thermoelektrischen Eigenschaften so negativ beeinflusst werden. Die Darstellung von Nanopartikeln in Hydrazin hat den Nachteil, dass dieses Lösungsmittel giftig, umweltschädlich und sehr reak-

tiv gegenüber Oxidationsmitteln ist. Ein weiterer Nachteil ist, dass die synthetisierten Nanopartikel häufig im Wasserstoffstrom bei Temperaturen um 400 °C getempert werden müssen, um die Kristallinität zu verbessern und um überschüssiges Tellur zu entfernen. Außerdem finden viele der Synthesen bei höheren Temperaturen statt.

Obwohl Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanopartikel schon seit längerer Zeit im Forschungsfokus stehen, besteht aufgrund der genannten Nachteile immer noch das Interesse an der Entwicklung von neuen Precursoren. Diese Precursoren sollten idealerweise bei möglichst niedrigen Temperaturen (Tieftemperatursynthese) stöchiometrische und phasenreine Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Nanopartikel ergeben.

## 10.2 ERZEUGUNG VON BISMUTTELLURID-NANOPARTIKELN

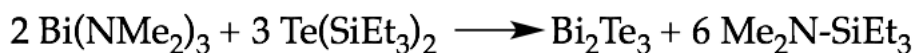
### 10.2.1 *Thermolysen von Tris(dimethylamino)bismutan (Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) mit Bis(triethylsilyl)-tellurid (Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)*

Die Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln erfolgte auf der Basis der MOCVD-Studien von *Gedridge, Jr. et al.* Sie setzten Tris(dimethylamino)bismutan (Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) und Bis(trimethylsilyl)tellurid (Te(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) als Precursoren in der CVD ein, um polykristalline Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Filme zu erzeugen. Die Precursoren reagierten bereits bei niedrigen Temperaturen (50 °C) unter Eliminierung von (N,N-Dimethylamino)trimethylsilan zu Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Filmen.<sup>[157,158]</sup>

Aufgrund der hohen Lichtempfindlichkeit und Instabilität von Te(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurde im Rahmen dieser Arbeit die analoge Verbindung Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verwendet. Durch die Verlängerung der Alkankette wird die thermische Stabilität des Tellurprecursors leicht gesteigert, wodurch der Precursor synthetisch besser zugänglich und leichter zu handhaben ist.

Als Bismutquelle wird wie von *Gedridge, Jr. et al.* Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> verwendet. Dieser gelbe Feststoff ist über eine Salzeliminierungsreaktion synthetisch leicht zugänglich und ist unter Lichtausschluss gut lagerbar.

Die Reaktionsgleichung der Reaktion zwischen den beiden Precursoren ist:



Diese Reaktion wurde mit Hilfe der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) untersucht, da das Produkt (*N,N*-Dimethylamino)triethylsilan zu den Edukten verschobene Signale aufweisen sollte. Die Edukte wurden in THF- $d_8$  bei Raumtemperatur zusammengegeben, woraufhin sich die Reaktionslösung sofort verdunkelt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, welches nach 15 Minuten aufgenommen wurde, ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Es sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Edukte ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ,  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) und der Reaktionslösung ( $\text{Me}_2\text{N-SiEt}_3$ ) abgebildet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung weist die gleichen Signale auf wie die Produkte. Sie zeigen eine Verschiebung zu höheren Feldern, welche jedoch für das Produkt (*N,N*-Dimethylamino)triethylsilan erwartet wurde. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 0,56 - 0,58 ppm (Quartett, 6 H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ) und 0,93 ppm (Triplet, 12 H,  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ) können der Ethyl-Gruppe zugeordnet werden. Das Singulett, welches bei einer chemischen Verschiebung von 2,50 ppm (Singulett, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) auftritt, wird von der Methylgruppe hervorgerufen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt Signale für das erwartete Produkt (*N,N*-Dimethylamino)triethylsilan.

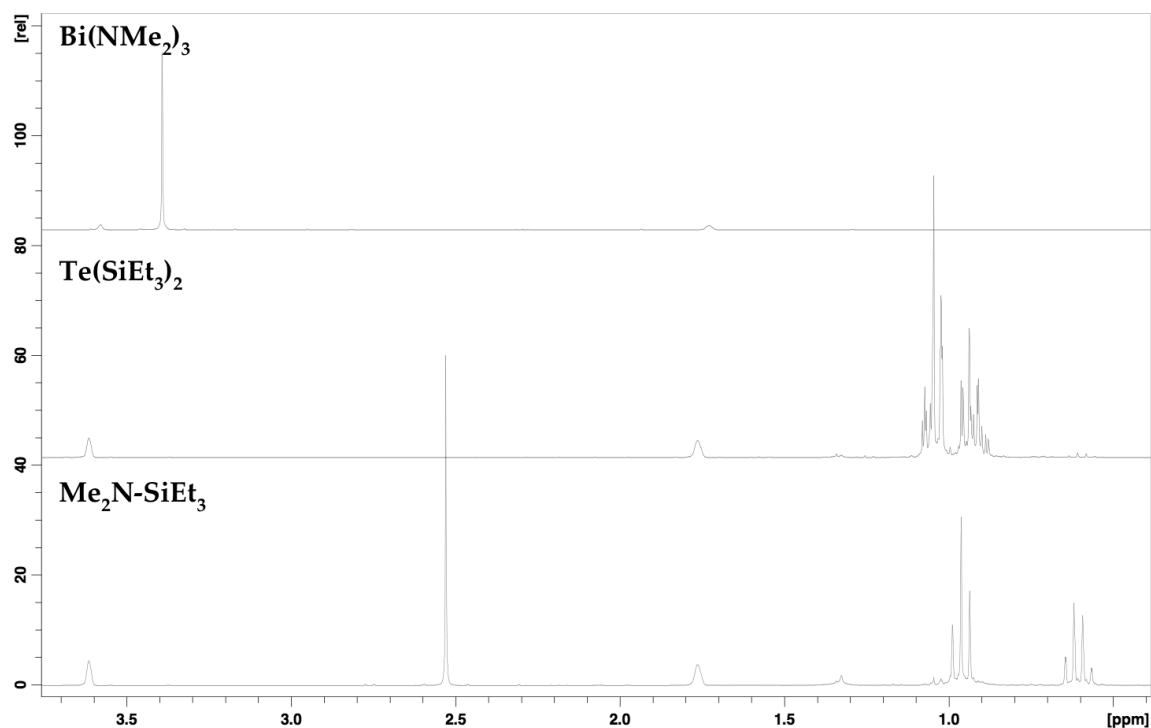


Abbildung 10.1:  $^1\text{H}$ -NMR der Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  und deren Produkt  $\text{Me}_2\text{N-SiEt}_3$

Die Reaktion zwischen  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  findet ähnlich wie die Reaktion von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiMe}_3)_2$ , die von *Gedridge, Jr. et al.* untersucht wurde, bereits bei Raumtemperatur statt. Zudem scheint die Eliminierung von (*N,N*-Dimethylamino)triethylsilan rasch zu erfolgen, da bereits nach 15 Minuten Reaktionszeit keine Signale der Edukte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu erkennen sind.

Parallel zu  $\text{Me}_2\text{N-SiEt}_3$  bildet sich bei der Reaktion ein schwarzer Niederschlag, bei dem es sich um  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  handelt. Dieser schwarze Feststoff wird im Folgenden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen und mit verschiedenen Reaktionspartnern genauer untersucht.

#### *Temperaturabhängige Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$*

Zur Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln aus den Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  wurden Thermolysen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurden die Precursoren in 1,3-Diisopropylbenzol (DIPB) bei Raumtemperatur zusammengegeben, auf die entsprechende Temperatur erhitzt und bei dieser Temperatur drei Stunden thermolysiert. In Abbildung 10.2 sind die REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel dargestellt. Die Partikel, die bei  $30^\circ\text{C}$  erzeugt wurden, sind sehr klein und haben keine definierte Form. Zwischen den kleinen Partikeln sind dendritische Formen zu erkennen, die dünne Verästelungen in alle Raumrichtungen aufweisen. Auch bei der Thermolyse, die bei  $60^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, entstehen diese dendritischen Partikel. Die REM-Aufnahmen der Partikel dieser Thermolyse zeigen diese sternförmigen Partikel deutlich neben kleineren Partikeln, denen keine definierte Form zugeordnet werden kann. Die Äste der Dendrite, die bei  $60^\circ\text{C}$  hergestellt wurden, sind dicker als die der Partikel, deren Thermolyse bei  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Die Umsetzungen der Precursoren bei  $90$  und  $120^\circ\text{C}$  ergeben ebenfalls sternförmige Partikel. Neben der weiteren Zunahme der Astdicke ist eine Zunahme der Partikelgröße zu beobachten. Des Weiteren treten weniger kleine Partikel auf.

Die EDX-Analyse der Partikel ergab ein Bismut-Tellur-Verhältnis von 44:56 At-%, welches leicht vom theoretischen Wert von 40:60 At-% für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  abweicht. Zur weiteren Aufklärung der Zusammensetzung der Nanopartikel wurden Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Diese Diffraktogramme sind in Abbildung 10.3 darge-

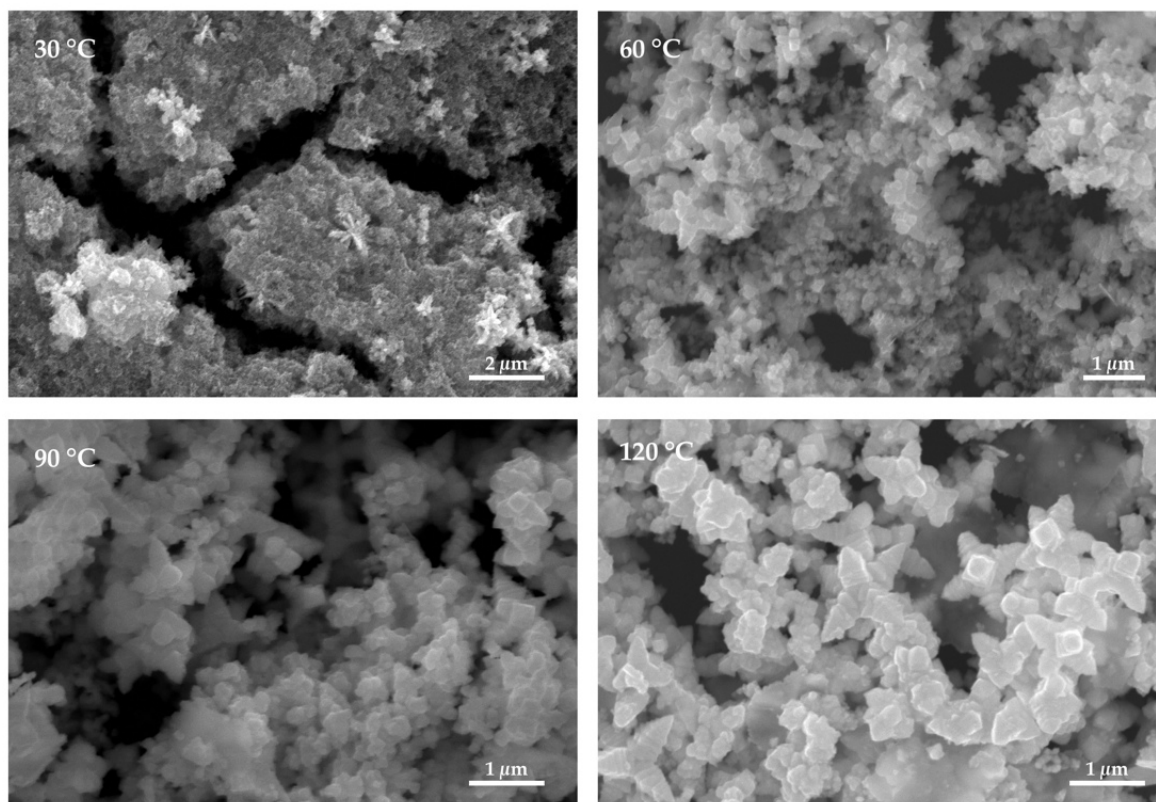


Abbildung 10.2: REM-Aufnahmen der Partikel, die aus  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bei verschiedenen Temperaturen (30, 60, 90 und 120 °C) hergestellt wurden

stellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Reflexe (schwarze Linie) mit steigender Temperatur schmaler werden. Diese Veränderung bedeutet, dass die Kristallitgröße der Partikel mit steigender Temperatur zunimmt. Die Diffraktogramme der Partikel, die bei den höheren Temperaturen erzeugt wurden (90 und 120 °C), zeigen Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot) und für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (grün), wobei die Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  stärker ausgeprägt sind. Dennoch ist bei 19° ein Reflex zu erkennen, der eindeutig  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  zugeordnet werden kann. Auch der breite Reflex bei 45° zeigt, dass kein reines  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  gebildet wurde, sondern auch  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  enthalten ist.

Die breiten Reflexe der anderen beiden Pulverdiffraktogramme (30 und 60 °C) erschweren eine eindeutige Zuordnung zu den Referenzdiffraktogrammen. Deshalb kann keine Aussage über die Bismutellurid-Phase gemacht werden, die bei den beiden niedrigen Temperaturen gebildet wurde. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Partikel aus mehreren Phasen bestehen.

Zur Bestätigung der Temperaturabhängigkeit der Partikelgröße wurde eine XRD-Studie durchgeführt. Dazu wurden  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bei Raumtemperatur thermolysiert und die erhaltenen Partikel mehrmals mit Chloroform gewaschen.



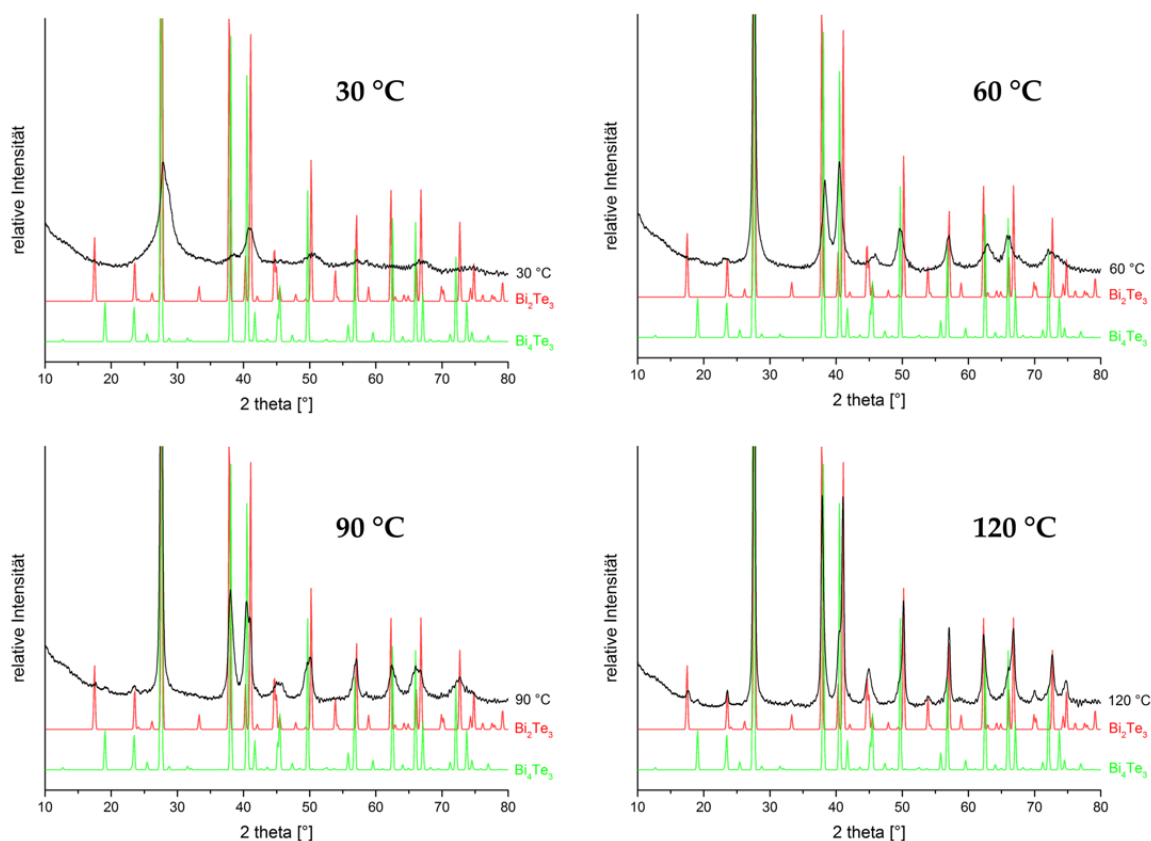


Abbildung 10.3: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die aus  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bei verschiedenen Temperaturen (30, 60, 90 und 120 °C hergestellt wurden mit Referenzdiffraktogrammen von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot) und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (grün)

Die Partikel wurden anschließend in der Reaktionskammer des Pulverdiffraktometers erhitzt (bis 150 °C) und Diffraktogramme bei 25, 50, 100 und 150 °C aufgenommen und anschließend wieder abgekühlt. Die Diffraktogramme wurden in 50 °C-Schritten aufgenommen und sind in Abb. 10.4 dargestellt. Wie erwartet, nimmt die Breite der Reflexe mit steigender Temperatur (bis 150 °) ab und die schmalen Reflexe bleiben auch beim Abkühlen erhalten.

Anschließend wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Partikelmorphologie untersucht. Dazu wurden verschiedene *Hot injections* bei 120 °C in 1,3-Diisopropylbenzol (DIPB) durchgeführt. Zum einen wurde  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in DIPB bei 120 °C vorgelegt und anschließend  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  gelöst in DIPB zugegeben. Zum anderen wurde nur DIPB auf 120 °C erhitzt und die beiden Precursoren gleichzeitig zugespritzt. Die REM-Aufnahmen der erzeugten Partikel sind in Abbildung 10.5 dargestellt.

Die REM-Aufnahmen der Partikel zeigen ein ähnliches Bild: Die Partikel scheinen eine kubische Form zu haben, jedoch ist der Befund aufgrund der geringen

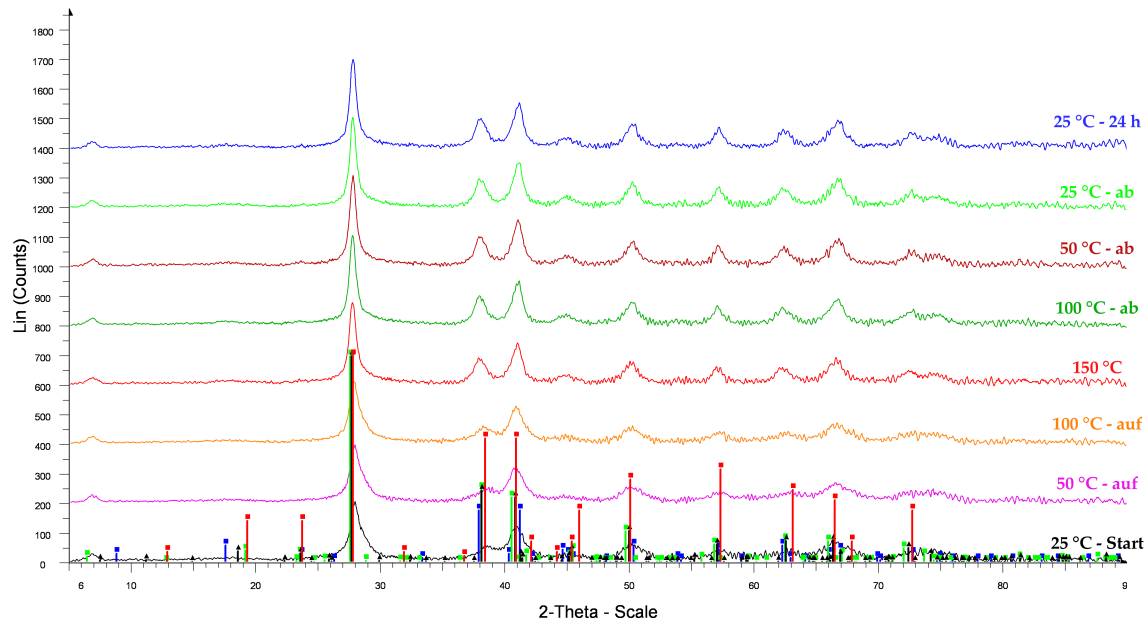


Abbildung 10.4: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die in der Reaktionskammer des Diffraktometers erhitzt und abgekühlt wurden

Partikelgröße nicht eindeutig bestätigt. In REM-Aufnahme A können zusätzlich zu diesen Partikeln noch Plättchen erkannt werden. Die erzeugten Partikel ähneln den kleineren Partikeln, die neben den dendritischen Formen in den vorhergehenden Versuchen erzeugt wurden. Die dendritischen Partikel entstehen wahrscheinlich während des Aufheizens und wachsen im Laufe der Thermolyse weiter an. Durch die *Hot Injection* wird dieses Wachstum verhindert und es entstehen nur kleine Partikel.

Die Pulverdiffraktogramme der Partikel sind in Abbildung 10.6 zu finden. Die Diffraktogramme zeigen ähnliche Reflexe. Die Zuordnung zu den Referenzdiffraktogrammen ist durch die Breite der Reflexe wiederum erschwert. Das Diffraktogramm A zeigt bei 17 und 24° Reflexe, die eindeutig  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden können. Auch bei einem  $2\theta$ -Winkel von 70° tritt ein Reflex für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf. Die EDX-Analyse ergab für diese Partikel ein Bi/Te-Verhältnis von 41:59 At-%, welches dem theoretischen Verhältnis von 40:60 sehr nah kommt.

Das Diffraktogramm B zeigt ebenfalls Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bei 17 und 24°. Allerdings taucht ein zusätzlicher Reflex bei 23° auf. Des Weiteren fehlen Reflexe bei 54 und 70°, die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entsprechen. Zusätzlich können Reflexe im Diffraktogramm dem Referenzdiffraktogramm von  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Offenkundig hat sich eine

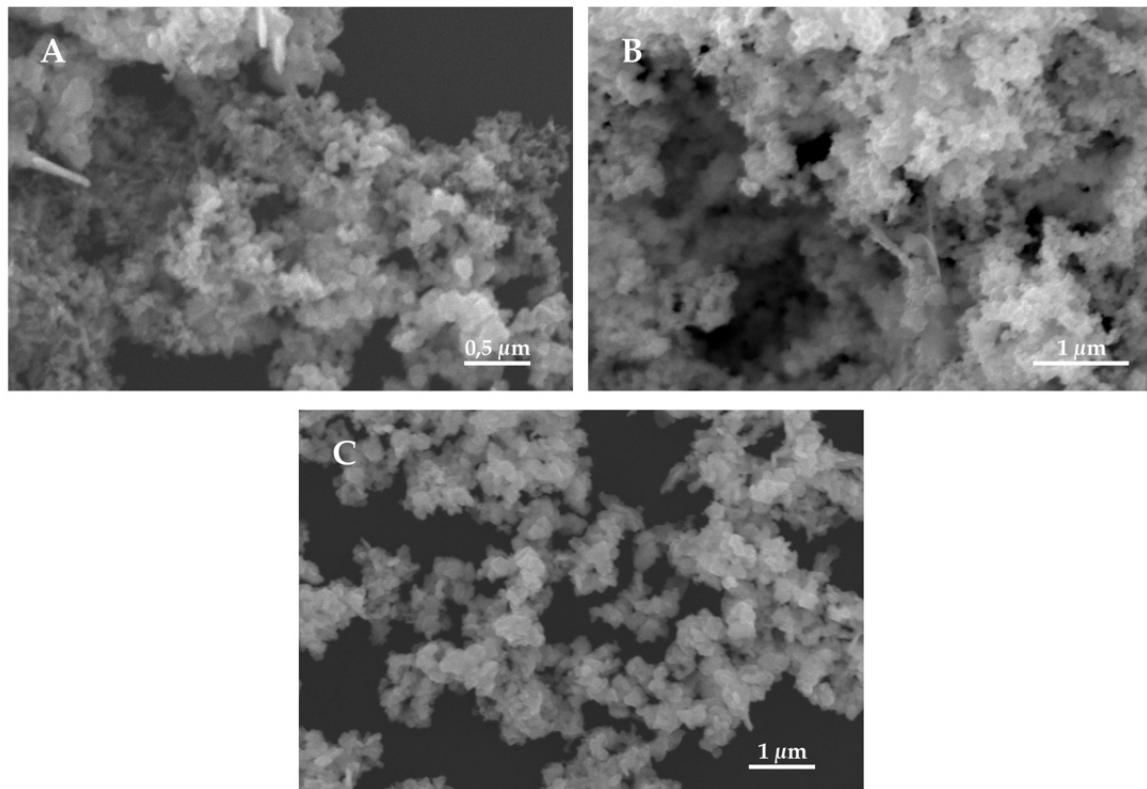


Abbildung 10.5: REM-Aufnahmen der Partikel aus den verschiedenen *Hot injections*. A:  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  in DIPB dazugeben, B: DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in DIPB gleichzeitig zugeben, C: DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  in DIPB und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  pur gleichzeitig zugeben

Mischung aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und Pilsenit ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) gebildet. Die EDX-Analyse ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 44:56 At-%, was auf  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit einem leicht erhöhten Bismutanteil hindeutet (theoretisches Bi/Te-Verhältnis 40:60 At-%).

Im Diffraktogramm C ist zusätzlich zu den Referenzdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und Pilsenit das Diffraktogramm von  $\text{BiTe}$  abgebildet. Die EDX-Analyse der Partikel ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 49:51 At-%, welches  $\text{BiTe}$  entsprechen würde. Es zeigt sich, dass das Referenzdiffraktogramm von  $\text{BiTe}$  am besten dem gemessenen Diffraktogramm zugeordnet werden kann. Bei dieser *Hot Injection* wurden  $\text{BiTe}$ -Nanopartikel gebildet.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Thermolysen sind in Tabelle 10.2 zusammengefasst. Es konnte gezeigt werden, dass ab  $90^\circ\text{C}$  kristalline Bismuttellurid-Partikel gebildet werden, wobei neben kleinen Partikeln ohne definierte Form dendritische Partikel entstehen, die mit steigender Temperatur größer werden. Die Partikel bestehen aus einer Mischung aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

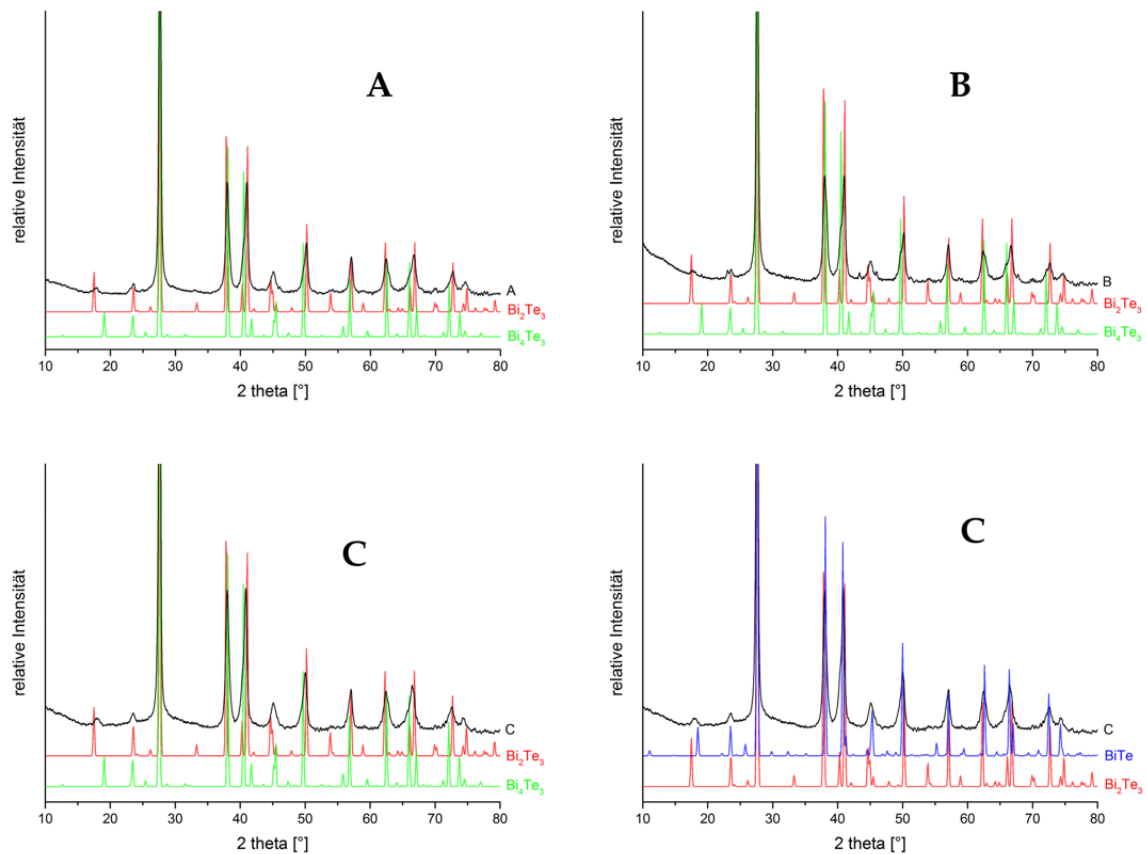


Abbildung 10.6: Pulverdiffraktogramme der Partikel aus den verschiedenen *Hot Injections* mit den Referenzdiffraktogrammen von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot),  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (grün) und  $\text{BiTe}$  (blau). A:  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  in DIPB dazugeben, B: DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in DIPB gleichzeitig zugeben, C: DIPB auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzen,  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  in DIPB und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  pur gleichzeitig zugeben

Durch die Veränderung der Reaktionsbedingungen (*Hot Injection*) konnte das Wachstum der größeren, dendritischen Partikel verhindert werden. Die entstandenen kleineren Partikel haben eine kubische Form, die jedoch nicht eindeutig bestätigt werden konnte. Die Zusammensetzung dieser Partikel variiert mit den Reaktionsbedingungen und es kann kein eindeutiger Trend bestimmt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.3 zusammengefasst.

#### *Abhängigkeit der Partikelmorphologie und -zusammensetzung vom Lösungsmittel*

Es wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Partikelmorphologie und -zusammensetzung untersucht. Dazu wurden Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bei  $120^\circ\text{C}$  und einer Dauer von 3 Stunden durchgeführt. Die Temperatur von  $120^\circ\text{C}$  wurde gewählt, da in vorhergehenden Versuchen in DIPB bei

Tabelle 10.2: Ergebnisse der temperaturabhängigen Thermolysen

Temperatur °C	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnisse
30	kleine Partikel u. schmale Dendrite	41:59	breite Reflexe, mehrdeutige Zuordnung
60	kleine Partikel u. Dendrite	45:55	breite Reflexe, mehrdeutige Zuordnung
90	Dendrite	48:52	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
120	Dendrite	41:59	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>

Tabelle 10.3: Ergebnisse der *Hot Injections*, A: Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DIPB auf 120 °C erhitzen, Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in DIPB dazugeben, B: DIPB auf 120 °C erhitzen, Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in DIPB gleichzeitig zugeben, C: DIPB auf 120 °C erhitzen, Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> in DIPB und Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pur gleichzeitig zugeben

<i>Hot Injection</i>	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
A	kubische Partikel u. Plättchen	41:59	breite Reflexe, Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
B	kubische Partikel	44:56	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
C	kubische Partikel	49:51	BiTe

dieser Temperatur kristalline Partikel erzeugt werden konnten. Die Thermolysen erfolgten ohne Lösungsmittel und mit den Lösungsmitteln Oleylamin (OA), Octadecen, Tri-*n*-octylamin und Polyethylenglykol (PEG). In Abbildung 10.7 ist die REM-Aufnahme der Partikel, die ohne Lösungsmittel hergestellt wurden, abgebildet. Es sind Partikel mit verschiedenen Größen und ohne klare Form zu sehen.

Abbildung 10.8 zeigt die REM-Aufnahmen der Partikel, die mit den verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Den Partikeln, deren Thermolyse in Oleylamin stattfand, kann keine klare Form zugewiesen werden. Es ist eine wolkige Struktur zu erkennen, die aus kleinen, agglomerierten Nanopartikeln bestehen könnte. Allerdings reicht die Auflösung des REM nicht aus, um diesen Befund eindeutig zu bestätigen.

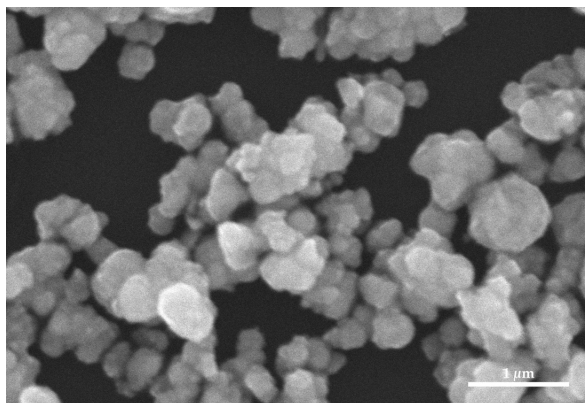


Abbildung 10.7: REM-Aufnahme der Partikel, die ohne Lösungsmittel bei 120 °C hergestellt wurden

Die Thermolyse mit Octadecen ergibt keine einheitlichen Partikel: Neben kleinen Partikeln, deren Form erneut nicht identifiziert werden kann, können stäbchen- und plättchenförmige Partikel mit unterschiedlichen Größen nachgewiesen werden.

Die REM-Aufnahmen der Partikel, die in Tri-*n*-octylamin und PEG hergestellt wurden, zeigen ein ähnliches Bild. Es sind keine klaren Partikel zu erkennen. Die wolkigen Strukturen, die auf den REM-Aufnahmen zu sehen sind, scheinen aus agglomerierten Nanopartikeln zu bestehen. Diese Vermutung kann nicht bestätigt werden.

Die Ergebnisse der EDX-Analysen der Partikel sind in der folgenden Tabelle 10.4 zusammengefasst. Das Verhältnis von Bismut zu Tellur sollte bei reinem  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  0,67 betragen. Dieses Verhältnis konnte in fast allen Partikeln nachgewiesen werden. Die Abweichungen, die bei den Thermolysen ohne Lösungsmittel und in Oleylamin auftreten, können aufgrund der Messtechnik zustande kommen. Es werden aufgrund der „Spotsizes“ und der Eindringtiefe des Elektronenstrahls immer mehrere Partikel und das Substrat mitanalysiert, wodurch es zu Abweichungen kommen kann.

Das XRD der Partikel (vgl. Abb. 10.9), die ohne Lösungsmittel synthetisiert wurden, zeigt breite Reflexe, die nicht eindeutig nur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden können. Aufgrund der Ähnlichkeit von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  können die breiten Reflexe auch Pilsenit ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) entsprechen.

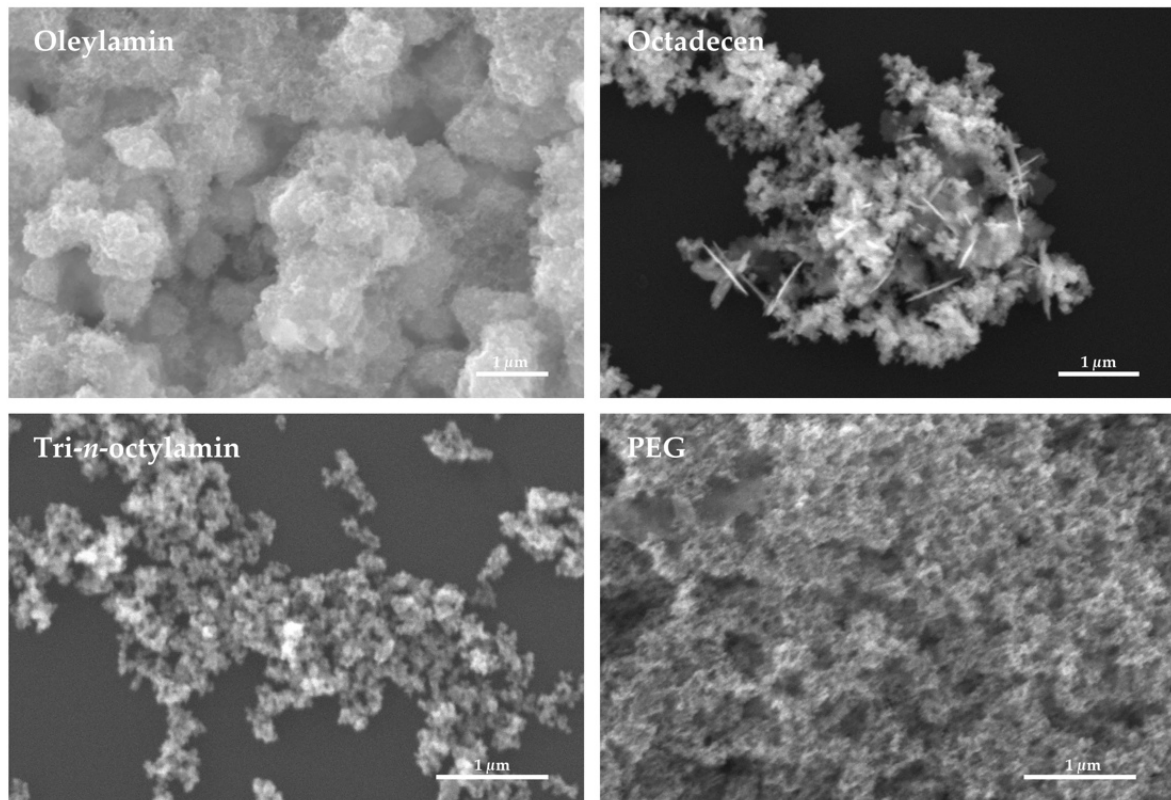


Abbildung 10.8: REM-Aufnahmen der Partikel, deren Thermolyse in Oleylamin, Octadecen, Tri-*n*-octylamin und PEG stattfand

Die Pulverdiffraktogramme der anderen Partikel zeigen breite Reflexe (vgl. Abb. 10.10). Die breiten Reflexe sind besonders bei den Thermolysen auffällig, bei denen Oleylamin und Tri-*n*-octylamin als Lösungsmittel verwendet wurden. Die Verbreiterung der Reflexe weist auf eine geringe Partikelgröße hin. Eine eindeutige Zuordnung zu  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  oder  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  ist aufgrund der breiten Reflexe nicht möglich.

Im Vergleich zu Diisopropylbenzol als Lösungsmittel zeigt sich bei der Verwendung von Oleylamin, Octadecen, Tri-*n*-octylamin oder PEG keine deutliche Verbes-

Tabelle 10.4: EDX-Ergebnisse der Partikel, die ohne Lösungsmittel und mit den Lösungsmitteln Oleylamin, Octadecen, Tri-*n*-octylamin und PEG synthetisiert wurden

Lösungsmittel	Bi At-%	Te At-%	Bi/Te
ohne	45	55	0,81
Oleylamin	37	63	0,59
Octadecen	41	59	0,69
Tri- <i>n</i> -octylamin	39	61	0,64
PEG	39	61	0,64

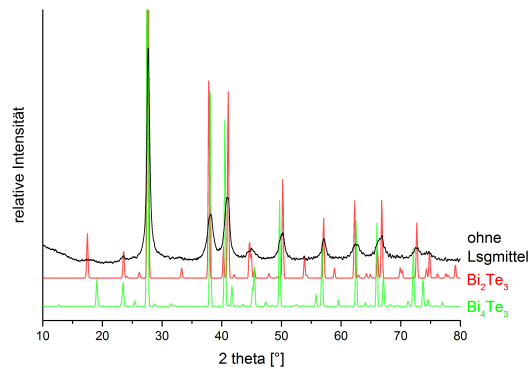


Abbildung 10.9: Pulverdiffraktogramm der Partikel, deren Thermolyse ohne Lösungsmittel erfolgte, und Referenzdiffraktogramme für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (rot) und Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub> (grün)

serung der Partikelmorphologie oder -zusammensetzung. Die gewonnen Feststoffe liegen als Pulver vor und es sind keine klaren Partikel zu erkennen. Allein beim Einsatz von Octadecen als Lösungsmittel sind eindeutig Partikel zu identifizieren, die teilweise als Stäbchen oder Plättchen vorliegen.

Die Pulverdiffraktogramme zeigen keine klaren Reflexe für Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>; die Reflexe können aufgrund ihrer Breite auch denen des Pilsenits (Bi<sub>4</sub>Te<sub>3</sub>) entsprechen. Die Ergebnisse der Thermolyse mit den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 10.5 aufgelistet.

Die weiteren Thermolysen zur Untersuchung der Nanopartikelsynthese werden mit dem Lösungsmittel DIPB durchgeführt, da die Thermolysen in diesem Lösungsmittel eindeutig dendritische Partikel erzeugten.

Tabelle 10.5: Ergebnisse der Thermolysen in verschiedenen Lösungsmitteln			
Lösungs- mittel	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
ohne	nicht eindeutig	45:55	breite Reflexe: Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
Oleylamin	wolkige Struktur	37:63	breite Reflexe
Octadecen	Stäbchen u. Plättchen	41:59	breite Reflexe
Trioctylamin	wolkige Struktur	39:61	breite Reflexe
PEG	wolkige Struktur	39:61	breite Reflexe



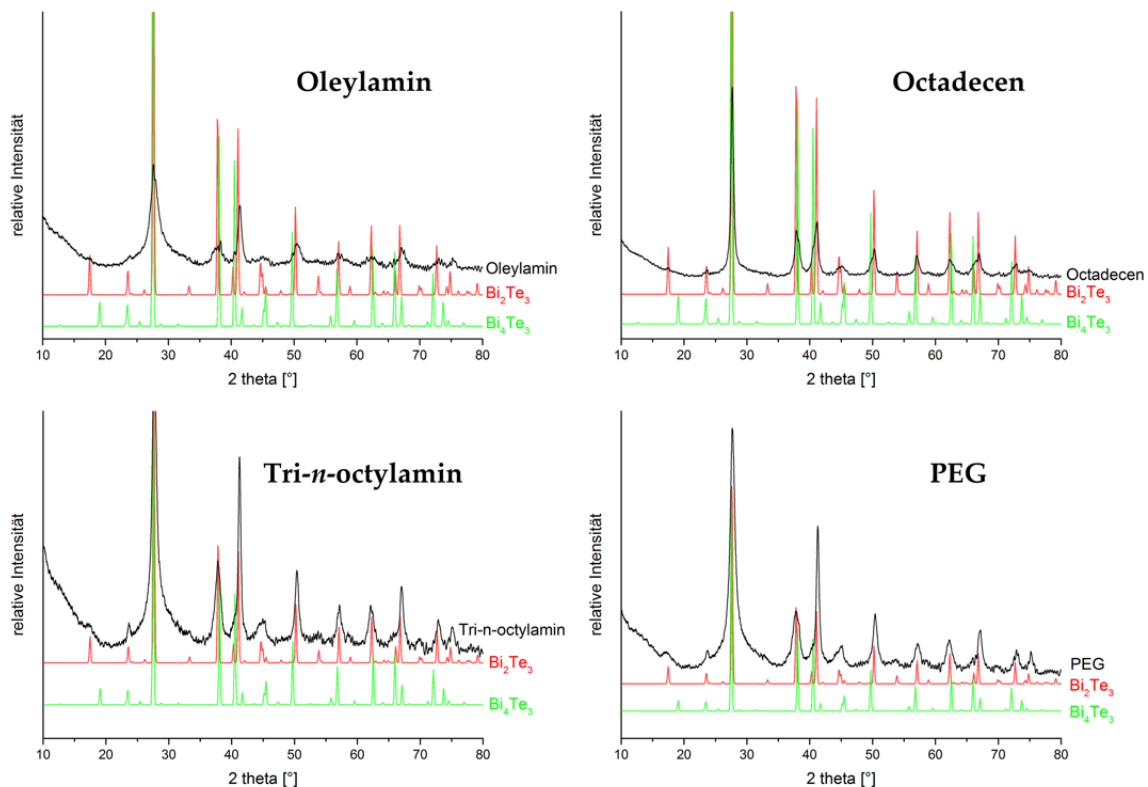


Abbildung 10.10: XRD der Partikel, die in den Lösungsmitteln Oleylamin, Octadecen, Tri-*n*-octylamin oder PEG hergestellt wurden, und Referenzdiffraktogramme von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot) und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  (grün)

#### *Abhängigkeit der Partikelzusammensetzung von dem Verhältnis der Edukte*

Bismuttellurid kommt in verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen Bi/Te-Verhältnissen vor. Aufgrund dessen wurden die Precursoren in verschiedenen Verhältnissen (2:3, 4:3, 1:1, 1:3) eingesetzt, um verschiedene Bismuttelluridphasen zu synthetisieren. In vorherigen Versuchen hat sich DIPB als am besten geeignetes Lösungsmittel gezeigt; es wurde aus diesem Grund bei diesen Versuchen als Lösungsmittel verwendet. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass kristalline Partikel ab einer Temperatur von 90 °C gebildet werden. Die Thermolysen wurden deshalb bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt, um kristalline Partikel zu erzeugen.  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  wurde in DIPB vorgelegt und auf 100 °C erhitzt. Zur heißen Lösung wurde  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ , welches in DIPB gelöst wurde, gegeben und die entstandene Suspension wird für drei Stunden thermolysiert. Die REM-Aufnahmen der erhaltenen Partikel sind in Abbildung 10.11 abgebildet.

Bei einem Bi/Te-Verhältnis von 2:3 zeigen die REM-Bilder sternförmige Partikel. Des Weiteren sind kleine Partikel zu sehen, deren Form nicht klar zu identifizieren

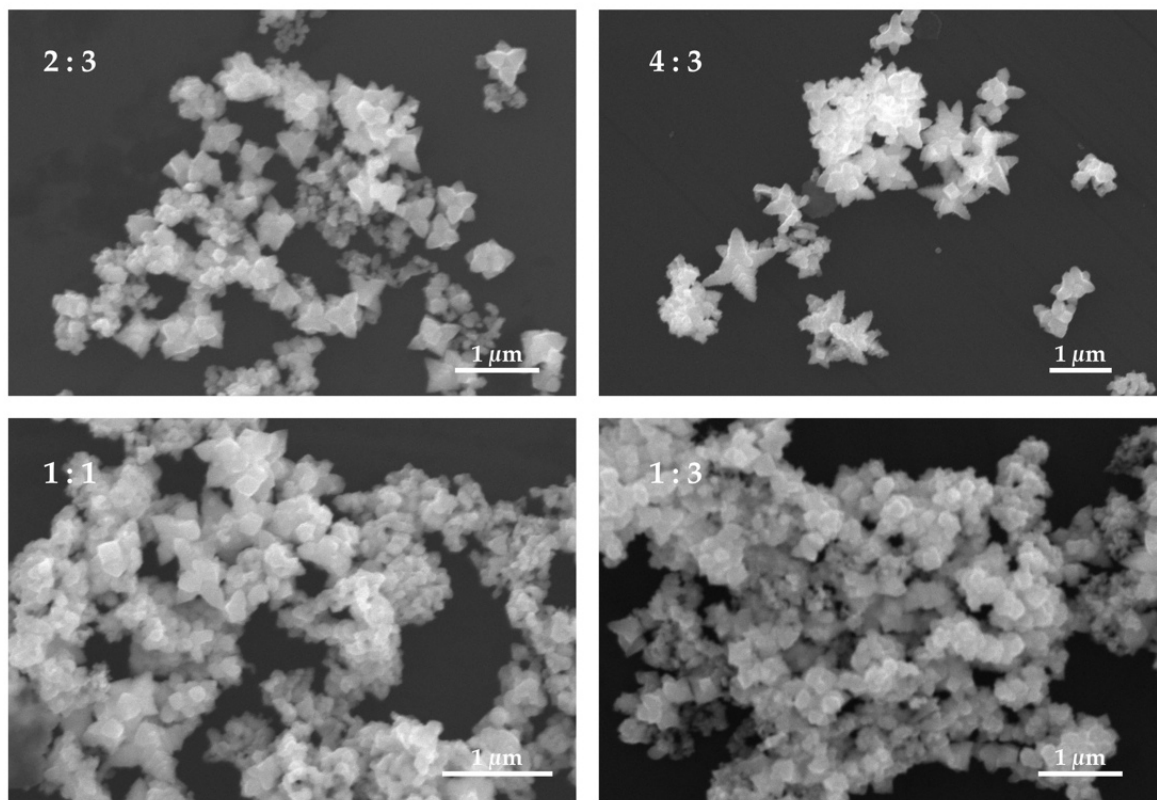


Abbildung 10.11: REM-Aufnahmen der Partikel, die mit verschiedenen Precursorverhältnissen erzeugt wurden

ist. Die sternförmigen Partikel werden ebenfalls mit einem Bi/Te-Verhältnis von 4:3 erzeugt. Die Äste der dendritischen Formen sind dünner, länger und stärker strukturiert als die Äste, die bei einem Verhältnis von 2:3 erhalten wurden. Neben diesen sternförmigen Partikeln sind auch auf diesen REM-Bildern kleinere Partikel zu sehen, die keine klare Form zeigen. Bei einem Bi/Te-Verhältnis von 1:1 überwiegen diese kleinen Partikel. Dennoch sind auf diesen REM-Aufnahmen Dendrite zu sehen. Das Bi/Te-Verhältnis von 1:3 ergab nur die kleinen Partikel ohne definierte Form.

Die Kristallinität und die Zusammensetzung der Partikel wurde mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10.14 zusammengefasst. Die Partikel, die mit einem Precursorverhältnis von 2:3 synthetisiert wurden, zeigen im Diffraktogramm eindeutige Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Diese Zuordnung wird besonders durch den Reflex bei  $17^\circ$  verdeutlicht, der nur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entspricht. Reflexe für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  sind im Diffraktogramm nicht zu sehen. Die EDX-Analyse ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 45:55 At-%, welches ungefähr dem theoretischen Verhältnis entspricht.

Zur Bestätigung der Bismuttellurid-Phase wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Durch diese Verfeinerung wurden folgende Gitterparameter bestimmt:  $a = 4,399(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 30,297(3) \text{ \AA}$ ,  $V = 507,7(1) \text{ \AA}^3$ . Diese Parameter stimmen gut mit dem Datenbankeintrag für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (ICDD-Nr. 015-0863;  $a = 4,39 \text{ \AA}$ ,  $c = 30,48 \text{ \AA}$ ) überein. Es handelt sich demnach um  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit einer ungefähren Kantenlänge von 30 nm.

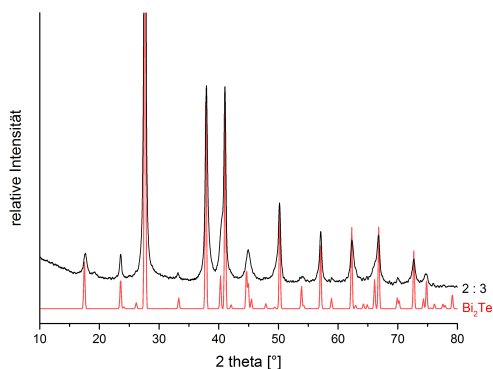


Abbildung 10.12: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung (schwarz) mit Referenzdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (rot)

Zur besseren Aufklärung der Partikelform wurden TEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 10.13) von den Partikeln gemacht. Es konnten kristalline, kubische Partikel mit einer durchschnittlichen Kantenlängen von 40 nm identifiziert werden. Diese kubischen Partikel entsprechen den kleinen Partikeln, deren Form mit Hilfe des REM nicht aufgeklärt werden konnte. Zur Bestätigung der Bismuttellurid-Phase wurden SAED (selected area electron diffraction)-Messungen durchgeführt (vgl. Abb. 10.13). Diese Messungen zeigen, dass es sich um  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel handelt.

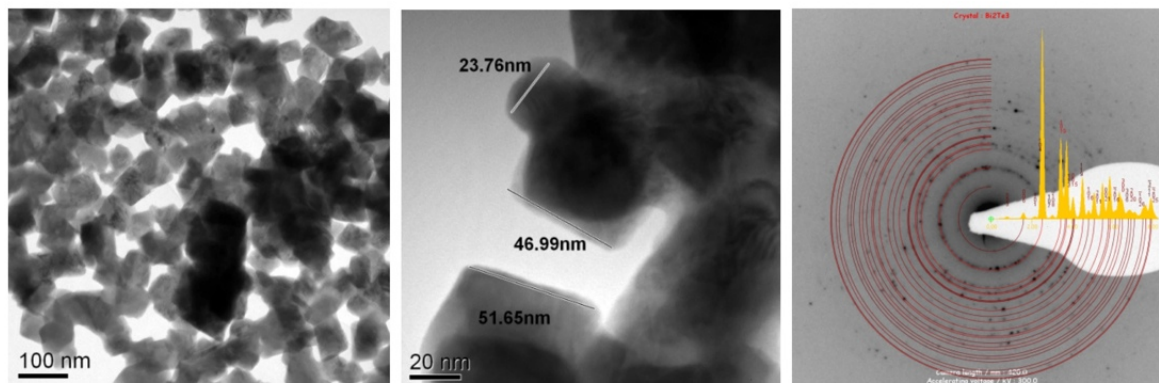


Abbildung 10.13: TEM-Aufnahmen der Partikel, die mit einem Precursorverhältnis von 2:3 ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3:\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) erzeugt wurden

Dem Diffraktogramm der Partikel, die mit einem Precursorverhältnis von 4:3 hergestellt wurden, kann trotz der eher breiten Reflexe das Referenzspektrum von  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Der schwache Reflex bei  $19^\circ$  entspricht eindeutig  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Auch die anderen Reflexe des Diffraktogramms passen zum Referenzdiffraktogramm des  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Es wurde ein Bi/Te-Verhältnis von 56:44 At-% mittels EDX-Analyse ermittelt, welches dem theoretischen Wert von 57:43 At-% für Pilsenit sehr nahe kommt.

Die Partikel, die mit einem Precursorverhältnis von 1:1 synthetisiert wurden, ergeben ein Diffraktogramm, welches dem Referenzdiffraktogramm von  $\text{BiTe}$  entspricht. Das Bi/Te-Verhältnis von 51:49 At-% bestätigt, dass die Partikel aus  $\text{BiTe}$  bestehen.

Das Diffraktogramm der Partikel, bei deren Synthese ein Verhältnis von 1:3 verwendet wurde, zeigt Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Es ist allerdings auch keine Bismuttelluridphase mit einem Bi/Te-Verhältnis von 1:3 bekannt, weshalb keine reine Phase erwartet wurde. Die EDX-Analyse ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 30:70 At-%.

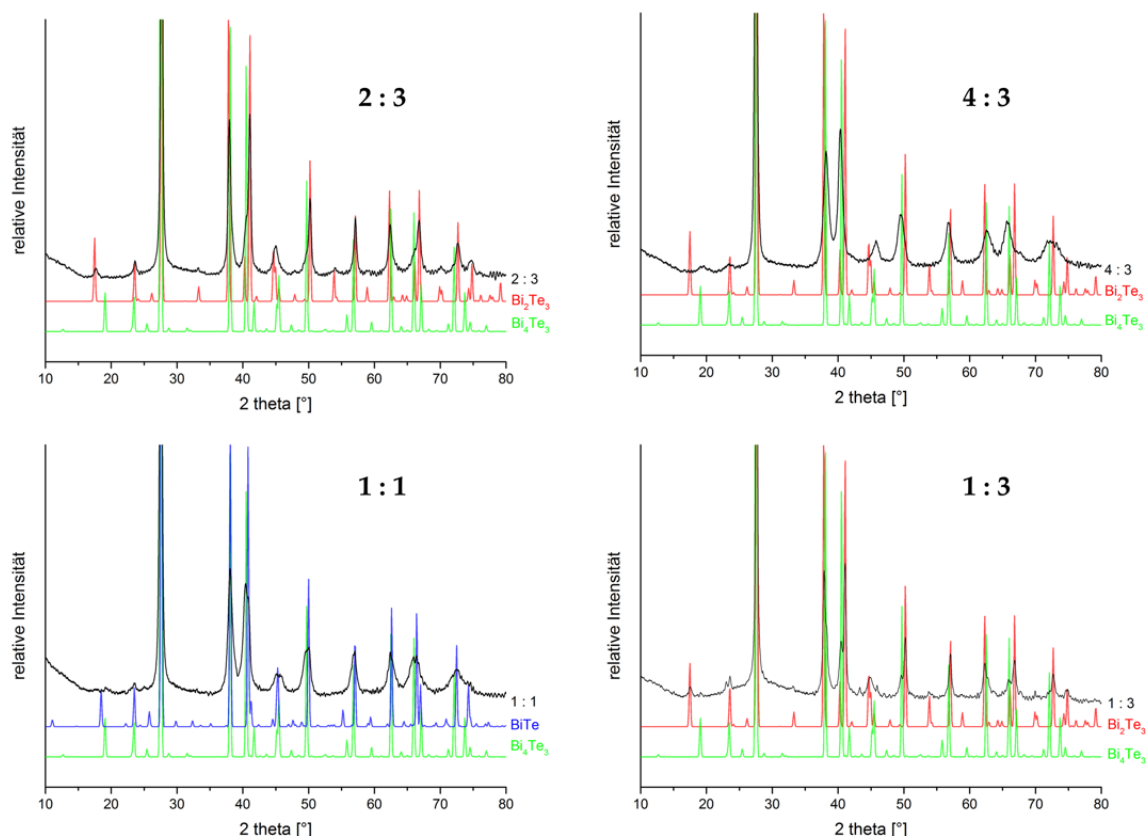


Abbildung 10.14: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit verschiedenen Precursorverhältnissen erzeugt wurden

Durch das Verhältnis der Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  kann gezielt Bismuttellurid in verschiedenen Phasen synthetisiert werden. Bei einem Precursorverhältnis von 2:3 ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3/\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) konnten kristalline, kubische  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit einer ungefähren Kantenlänge von 35 nm hergestellt werden. Setzt man die Precursoren im Verhältnis 4:3 ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3/\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) ein, werden auch  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ -Nanopartikel erzeugt. Dieses Verhalten konnte für ein Precursorverhältnis von 1:1 ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3/\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) gezeigt werden, bei dem BiTe-Nanopartikel dargestellt wurden. Die Tabelle 10.6 fasst die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 10.6: Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen Eduktverhältnissen

Edukt-verhältnis	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
2:3	Dendrite u. kubische Partikel (40/nm)	45:55	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
4:3	Dendrite u. kleine Partikel	56:44	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$
1:1	kleine Partikel	51:49	BiTe
1:3	kleine Partikel	30:70	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$

#### *Einfluss verschiedener capping agents auf die Partikelmorphologie und -größe*

Die Partikelmorphologie und -größe kann durch verschiedene *capping agents* beeinflusst werden.<sup>[136]</sup> Es wurden die *capping agents* Poly(1-vinylpyrrolidon)-graft-(1-hexadecen) (PVP\*), Oleylamin (OA), Trioctylphosphan (TOP), Hexadecanthiol, 1-Dodecanthiol (DDT), Hexadecylamin und Trioctylphosphinoxid (TOPO) eingesetzt, um deren Einfluss auf die Partikelmorphologie zu untersuchen. Für die Thermolysen wurde das *capping agent* jeweils mit den beiden Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  bei Raumtemperatur in DIPB gelöst. Das Gemisch wurde anschließend auf 120 °C erhitzt und für drei Stunden thermolysiert.

Die REM-Aufnahmen der Partikel (vgl. Abb. 10.15), die mit den *capping agents* PVP\*, Oleylamin, Hexadecylamin und TOPO hergestellt wurden, zeigen ein ähnliches Bild. Es ist eine wolkige Struktur zu erkennen, in der keine klaren Partikel ausgemacht werden können. Die Thermolyse mit TOP ergibt hauptsächlich Plättchen.

Zusätzlich können auf der REM-Aufnahme kleine, agglomerierte Partikel ohne klare Form identifiziert werden. Der Einsatz von Hexadecanthiol führt zu kleinen stäbchenförmigen Partikeln, die agglomeriert vorliegen. In der REM-Aufnahme der Partikel, die mit dem *capping agent* DDT hergestellt wurden, sind nadelförmige Partikel und kleine agglomerierte Partikel zu erkennen. Die nadelförmigen Partikel deuten auf elementares Tellur hin.

Das Pulverdiffraktogramm der Partikel (vgl. Abb. 10.16), die mit dem *capping agent* PVP\* hergestellt wurden, zeigen keine klaren Reflexe im Diffraktogramm. Es sind ein sehr breiter Reflex bei  $27^\circ$  und ein kleinerer, breiter Reflex bei  $40^\circ$  zu sehen. Deshalb ist es unmöglich, diesem Diffraktogramm ein Referenzdiffraktogramm zuzuordnen. Die EDX-Analyse ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 37:63 At-%.

Dieses Bi/Te-Verhältnis wurde auch für die Partikel ermittelt, deren Thermolyse mit Oleylamin durchgeführt wurde. Das Diffraktogramm dieser Partikel zeigt breite Reflexe, die nicht eindeutig identifiziert werden können (vgl. Abb. 10.16). Die Reflexe passen sowohl zum Referenzdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  als auch zur Referenz  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ .

Gleiches gilt für das Pulverdiffraktogramm der Partikel, die mit dem *capping agent* TOP hergestellt wurden. Die Reflexe sind ebenfalls breit und eine Zuordnung zu einem der Referenzdiffraktogramme ist nicht eindeutig möglich (vgl. Abb. 10.16).

Bei dem Einsatz von Hexadecanthiol zeigen die Partikel im Pulverdiffraktogramm eindeutige Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 10.17). Diese Zuordnung wird besonders deutlich bei den Reflexen, die bei einem Winkel von  $17^\circ$ ,  $44^\circ$  und  $70^\circ$  auftreten. Diese Reflexe entsprechen denen des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Die leichte Schulter bei den Winkeln von  $50^\circ$  und  $72^\circ$  und das Auftreten des Doppelreflex bei  $24^\circ$  deuten darauf hin, dass kleine Mengen  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  in der Probe enthalten sind. Die EDX-Analyse, die ein Bi/Te-Verhältnis von 37:63 At-% ergab, kann diese Vermutung nicht bestätigen.

Das Diffraktogramm der Partikel, die mit dem *capping agent* DDT hergestellt wurden, zeigt einen ähnlichen Verlauf (vgl. Abb. 10.17). Obwohl breite Reflexe auftreten, können die Reflexe denen des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Der Reflex bei einem Winkel von  $17^\circ$  entspricht nur denen des  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Die weiteren Reflexe, die  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entsprechen, sind zu klein und können nicht identifiziert werden. Auch in diesem Diffraktogramm können die Schultern der Reflexe bei  $50^\circ$  und  $72^\circ$  und der Dop-

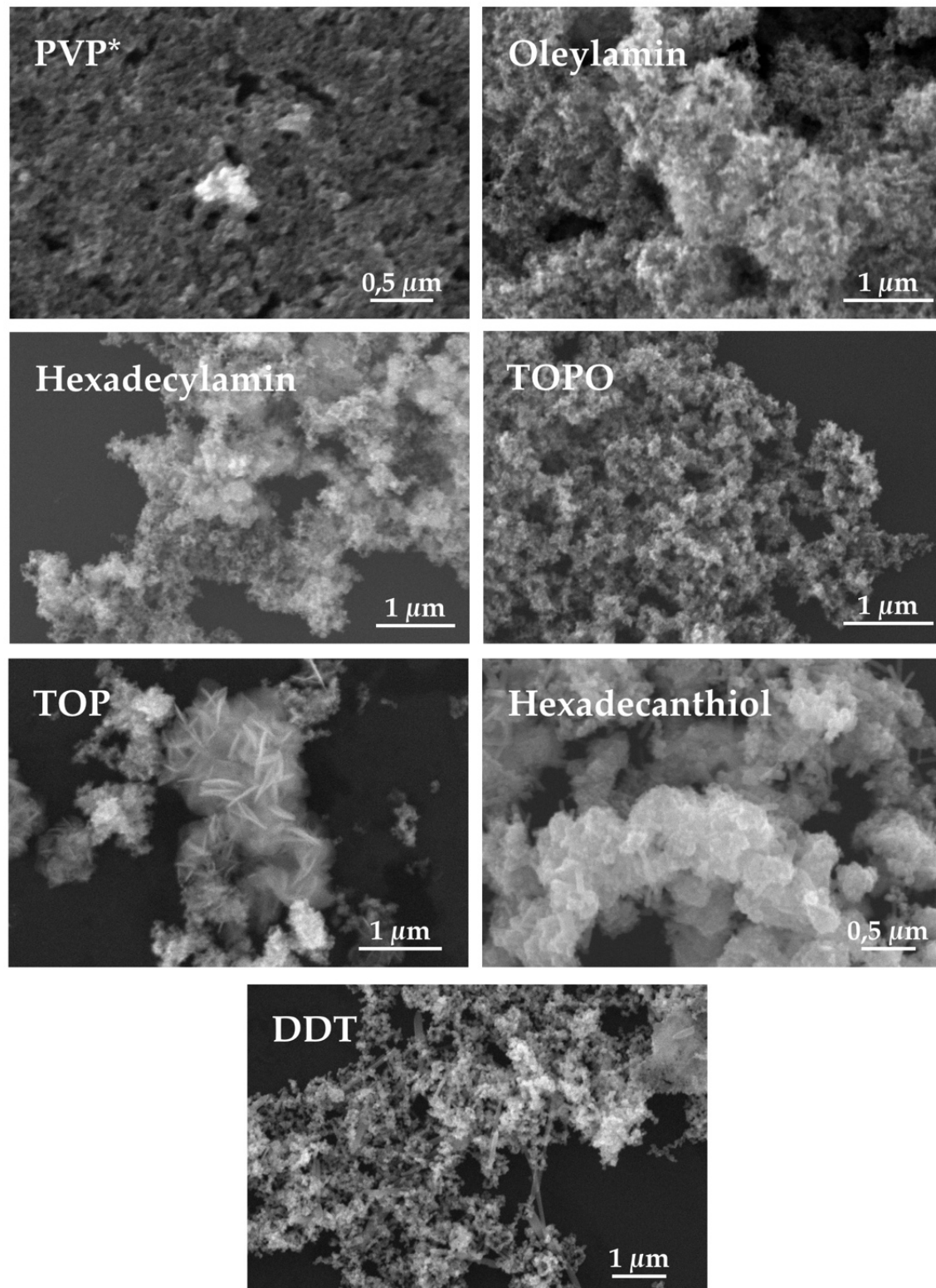


Abbildung 10.15: REM-Aufnahmen der Partikel, deren Thermolyse mit verschiedenen Additiven erfolgte



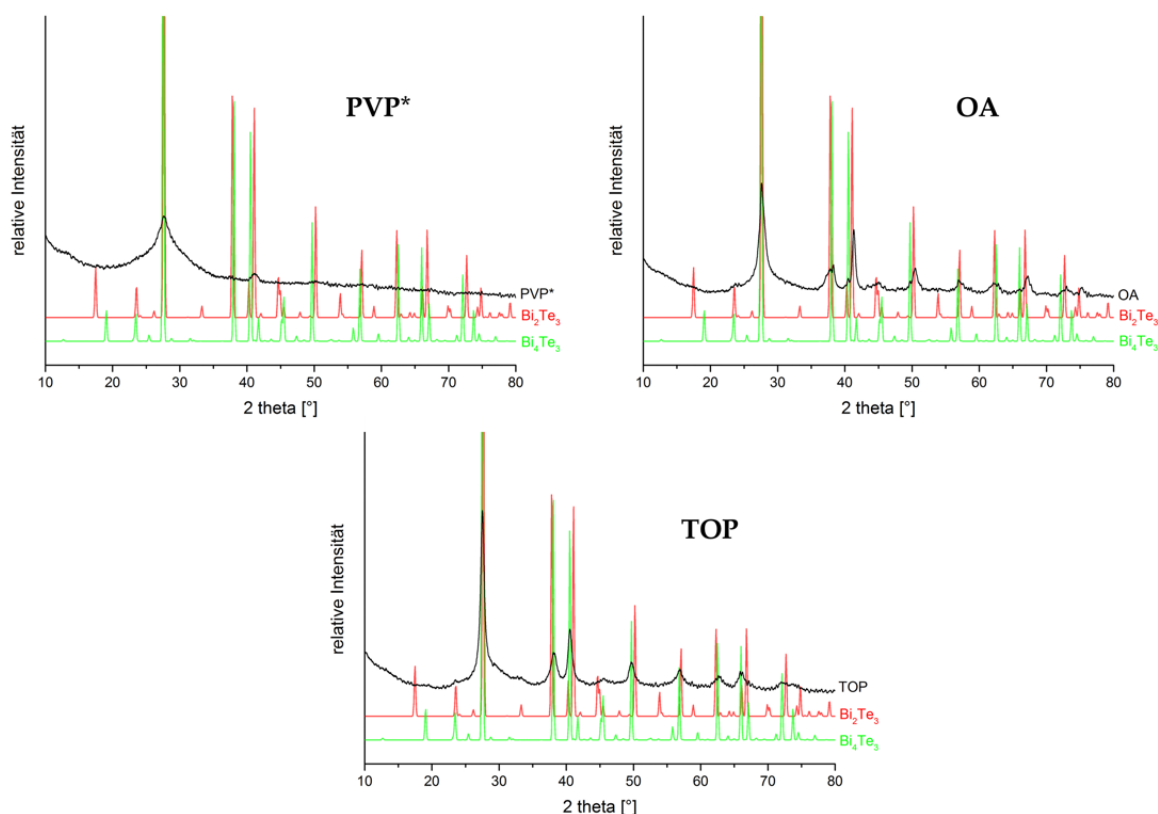


Abbildung 10.16: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Additiven PVP\*, Oleylamin und TOP synthetisiert wurden

pelreflex bei  $24^\circ$  gesehen werden, was auf kleine Mengen  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  hindeutet. Das Bi/Te-Verhältnis beträgt ebenfalls 37:63 At-%.

Die Partikel, die mit Hexadecylamin synthetisiert wurden, weisen im Diffraktogramm Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auf (vgl. Abb. 10.17). Erneut wird diese Zuordnung durch den Reflex bei einem Winkel von  $17^\circ$  deutlich, welcher nur einem Reflex von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entspricht. Das Diffraktogramm weist keine Schultern oder Doppelreflexe auf, die auf zusätzliches  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  hindeuten würden. Das Bi/Te-Verhältnis, das mittels EDX bestimmt wurde, entspricht mit 41:59 At-% dem theoretischen Wert für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Der Einsatz von TOPO als *capping agent* in der Thermolyse führt zu Partikeln, die breite Reflexe im Diffraktogramm erzeugen (vgl. Abb. 10.17). Diese breiten Reflexe machen eine eindeutige Zuordnung zu den Referenzspektren von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  unmöglich, da die Reflexe fehlen, die eindeutig nur einer der beiden Phasen entsprechen. Durch die EDX-Analyse wurde ein Bi/Te-Verhältnis von 46:54 At-% ermittelt, welches keiner der beiden Phasen entspricht und auf ein Phasengemisch hinweist.



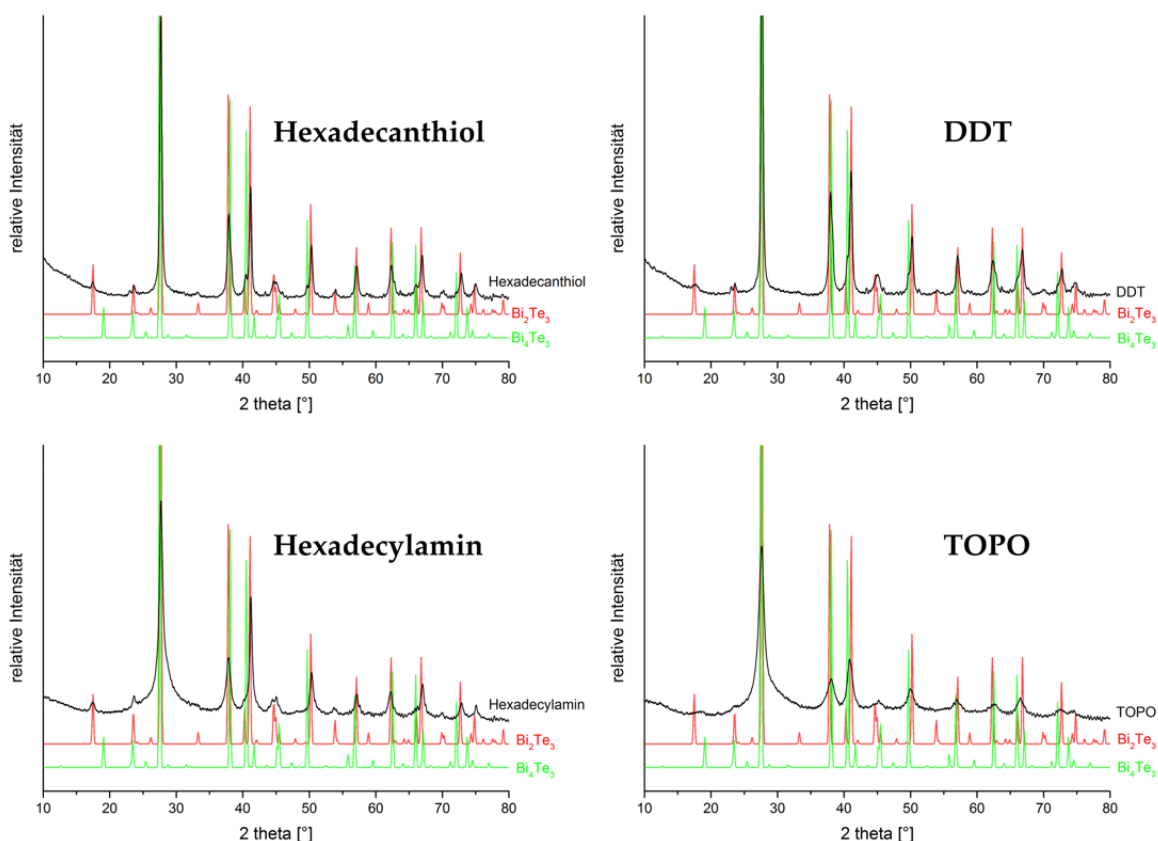


Abbildung 10.17: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den *capping agents* Hexadecanthal, DDT, Hexadecylamin und TOPO synthetisiert wurden

Die Ergebnisse der Thermolysen mit den verschiedenen *capping agents* sind in Tabelle 10.7 zusammengefasst. Der Einsatz der *capping agents* PVP\*, Oleylamin, Hexadecylamin, TOPO und DDT führt zu einer deutlichen Verringerung der Partikelgröße. Die erzeugten Partikel sind so klein, dass die Auflösung des REM nicht ausreicht, um diese Partikel klar abzubilden. Das *capping agent* TOP ist scheinbar in der Lage, selektiv an eine Fläche zu binden, sodass Plättchen gebildet werden. Auch Hexadecanthal scheint einen Einfluss auf die Partikelmorphologie zu haben; es wurden kleine stäbchenförmige Partikel gebildet.

#### Vergleich mit anderen Tris(dialkylamino)bismutanen

Zusätzlich zu Tris(dimethylamino)bismutan wurden die Tris(dialkylamino)bismutane  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  und  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  als potentielle Bismutquellen in der Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln untersucht. Die Reaktionen zwischen den beiden Precursoren und dem Tellurprecursor  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  sollte analog zu der Reaktion von

Tabelle 10.7: Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen *capping agents*

<b>capping agent</b>	<b>Partikelform</b>	<b>Bi/Te-Verhältnis At-%</b>	<b>XRD-Ergebnis</b>
PVP*	wolkige Struktur	37:63	ein breiter Reflex
Oleylamin	wolkige Struktur	37:63	breite Reflexe
TOP	Plättchen u. agglomerierte Partikel	53:47	breite Reflexe
Hexadecanthiol	Stäbchen	37:63	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
DDT	Nadeln u. agglomerierte Partikel	37:63	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
Hexadecylamin	wolkige Struktur	41:59	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> u. Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
TOPO	wolkige Struktur	46:54	breite Reflexe

Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> mit Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verlaufen; es wird neben Bismuttellurid das Produkt (*N,N*-Diethylamino)triethylsilan bzw. (*N,N*-Ethylmethylamino)triethylsilan gebildet.

Beide Reaktionen wurde mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden die Edukte in THF-d<sub>8</sub> bei Raumtemperatur zusammengegeben und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren nach 15 Minuten und nach 20 Stunden aufgenommen. In Abbildung 10.18 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs von Bi(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> nach 15 Minuten und 20 Stunden dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Edukte abgebildet. Nach 15 Minuten Reaktionszeit sind nur Signale der Edukte im NMR-Spektrum zu erkennen. Nach 20 Stunden Reaktionszeit sind neben den Signalen des Produkts (*N,N*-Diethylamino)-triethylsilan noch schwache Signale der Edukte zu sehen. Die Reaktion verläuft also langsamer als die Reaktion zwischen Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> und Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, kann aber durch das Erhöhen der Reaktionstemperatur beschleunigt werden.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktion zwischen Bi(NEtMe)<sub>3</sub> und Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zeigt nur Signale der Edukte (vgl. Abb. 10.19). Auch nach 20 Stunden sind keine Signale für das Produkt (*N,N*-Ethylmethylamino)triethylsilan zu erkennen.

Die Thermolysen der Tris(dialkylamino)bismutane mit Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden in 1,3-Diisopropylbenzol (DIPB) durchgeführt. Die Precursoren wurden bei Raumtemperatur zusammengegeben und anschließend für 3 Stunden bei 120 °C thermolysiert. Die REM-Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 10.20 dargestellt. Man erkennt, dass mit dem Precursor Bi(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> neben großen Kristalliten auch kleine,

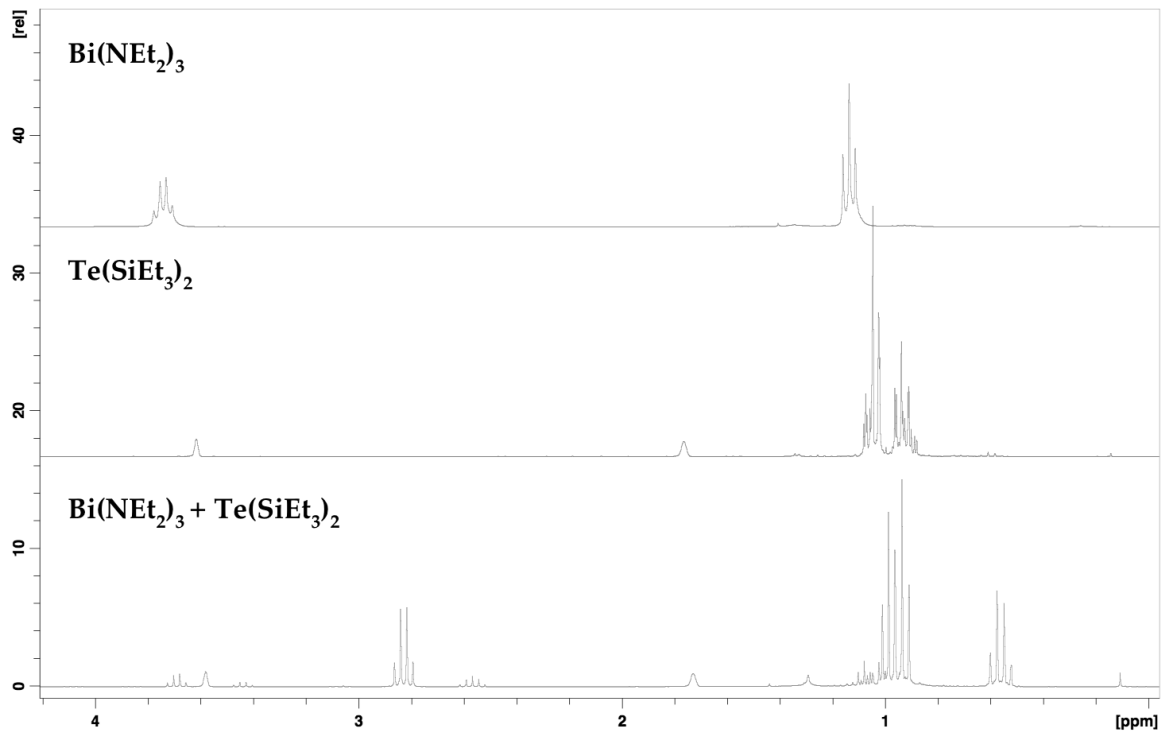


Abbildung 10.18:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Precursoren  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  und deren Reaktionsgemisch nach 20 Stunden

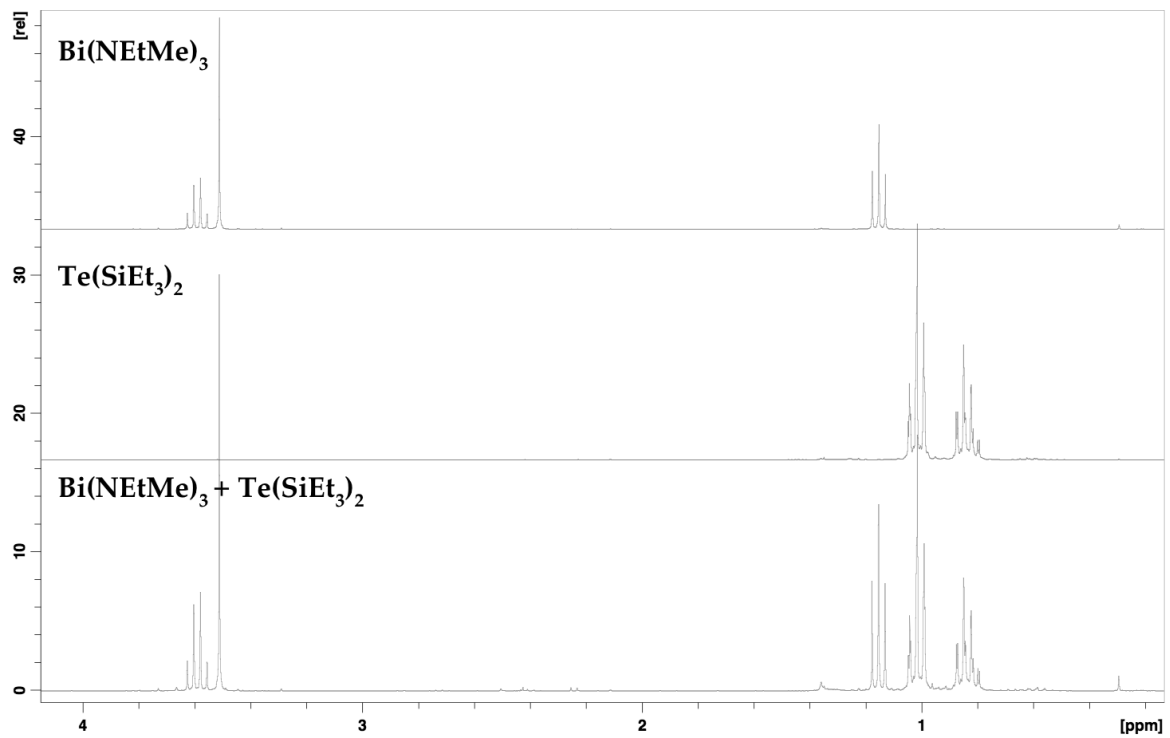


Abbildung 10.19:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Precursoren  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  und deren Reaktionsgemisch

teilweise kubische Partikel entstanden sind. Die REM-Aufnahme der Partikel, die bei der Thermolyse mit  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  entstanden sind, zeigt nur kleine Partikel. Diese Partikel haben keine einheitlich Form; es sind teilweise kubische Strukturen zu erkennen.

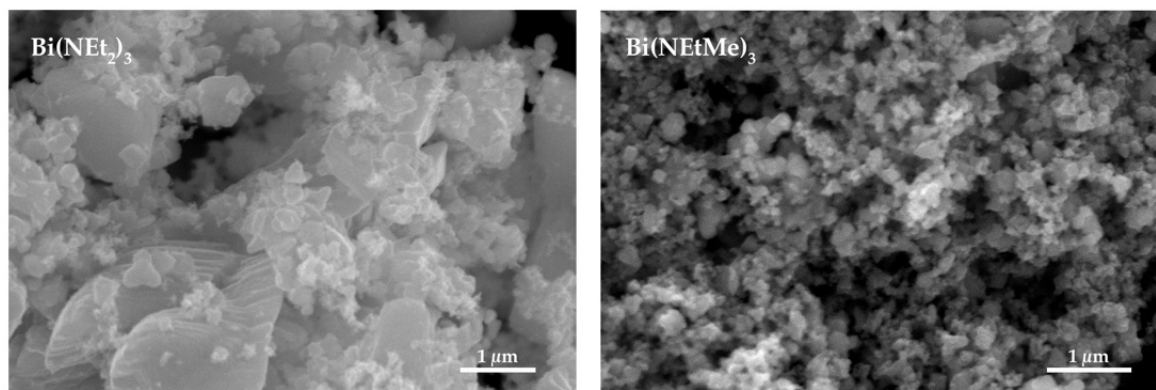


Abbildung 10.20: REM-Aufnahmen der Partikel, die mit den Precursoren  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  bzw.  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  erzeugt wurden

Die Partikel, die mit dem Precursor  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  hergestellt wurden, zeigen im Pulverdiffraktogramm Reflexe für Bismut und Tellur (vgl. Abb. 10.21). Es konnten keine Reflexe für eine Bismuttellurid-Phase identifiziert werden. Die Precursoren reagieren nicht zu Bismuttellurid, sondern scheinen sich getrennt zu zersetzen. Auf diese Weise entstehen Tellur- und Bismut-Partikel, welche die entsprechenden Reflexe im Diffraktogramm hervorrufen. Die EDX-Analyse ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 42:58 At-%.

Das Diffraktogramm der Partikel, die mit dem Precursor  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  erzeugt wurden, zeigt Reflexe für Tellur und Pilsenit ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ). Es überwiegen die Reflexe für Tellur. Bei dieser Thermolyse scheinen die Precursoren nicht nur zu Bismuttellurid zu reagieren, sondern bilden auch Tellur-Partikel. Das Bi/Te-Verhältnis, welches mittels EDX-Analyse ermittelt wurde, beträgt 10:90 At-%. Dieses Verhältnis bestätigt, dass die Partikel hauptsächlich aus Tellur bestehen.

Als weitere Alternative zu  $\text{Bi}(\text{NMe}_3)_3$  wurde Bismuttrichlorid ( $\text{BiCl}_3$ ) verwendet.  $\text{BiCl}_3$  löst sich nicht in DIPB, daher wurde Oleylamin (OA) als Lösungsmittel verwendet. Die Precursoren  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  wurden bei Raumtemperatur zusammengegeben und bei  $160^\circ\text{C}$  für 14 Stunden thermolysiert. Die REM-Aufnahmen zeigen keine eindeutigen Partikel (vgl. Abb. 10.22); es sind nur wolkige Strukturen

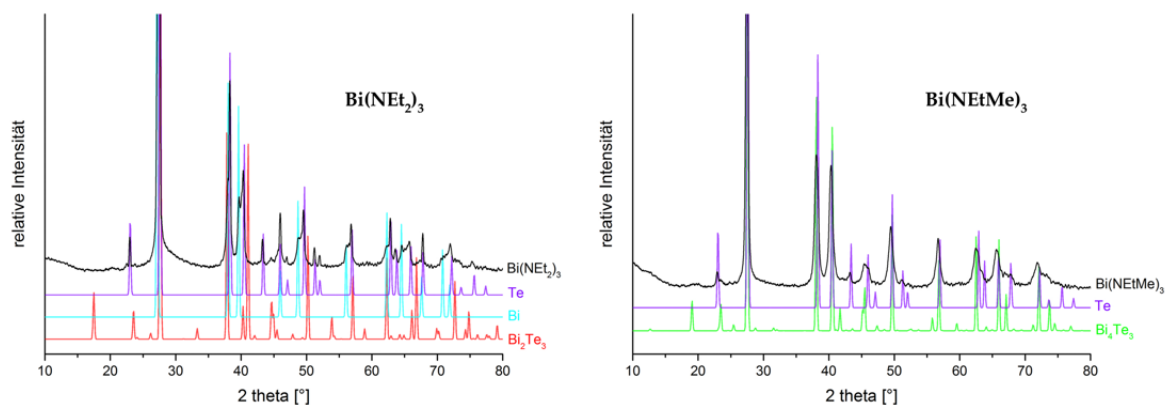


Abbildung 10.21: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Precursoren  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  bzw.  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_3$  erzeugt wurden

zu erkennen, die aus agglomerierten Partikeln bestehen könnten. Diese Vermutung kann aufgrund der REM-Auflösung nicht bestätigt werden.

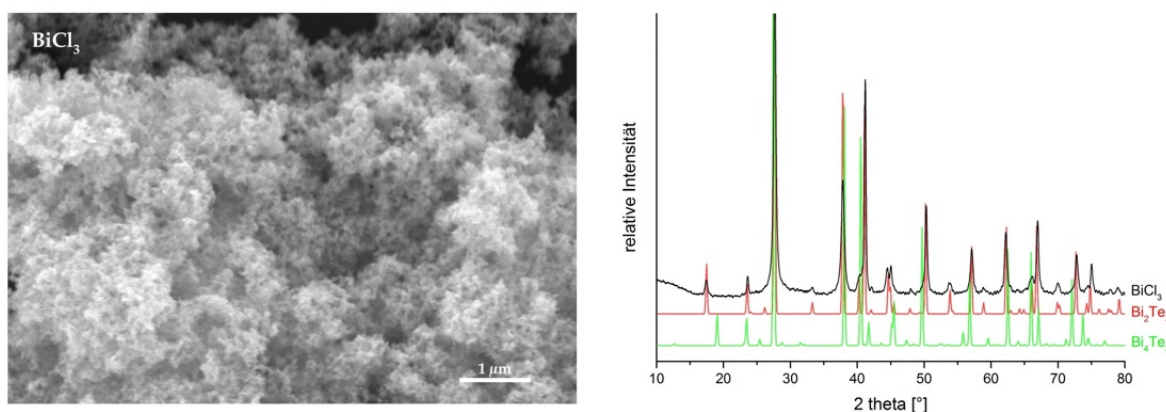


Abbildung 10.22: REM-Aufnahmen und Pulverdiffraktogramm der Partikel, die bei  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Oleylamin aus  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_3$  erzeugt wurden

Das Pulverdiffraktogramm der Partikel zeigt nur Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 10.22). Dieses Ergebnis wird durch die EDX-Analyse bestätigt, die ein Bi/Te-Verhältnis von 42:58 At-% ergab.

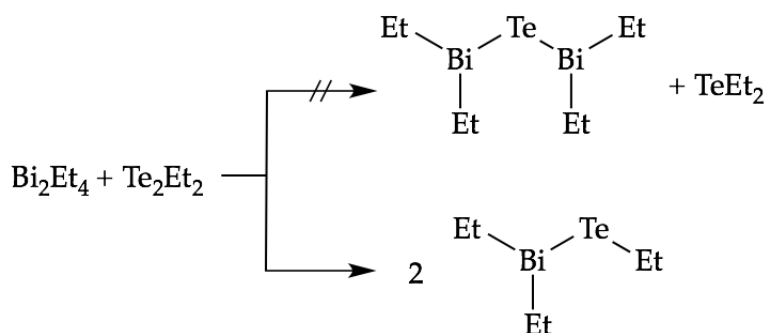
Tabelle 10.8 fasst die Ergebnisse der Thermolysen mit den alternativen Bi-Quellen zusammen. Die beiden Tris(dialkylamino)bismutane  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  und  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  führten mit dem Tellur-Precursor nicht zu den gewünschten Bismuttellurid-Partikeln. Es konnten nur Bismut- und Tellur-Partikel bzw. Tellur- und Pilsenit-Partikel erzeugt werden. Die Thermolyse mit  $\text{BiCl}_3$  als Bismutquelle ergab  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel, deren Form nicht aufgeklärt werden konnte.

Tabelle 10.8: Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen Bismut-Precursoren

Bi-Precursor	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
$\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$	große Kristallite u. kleine kubische Partikel	42:58	Bi u. Te
$\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$	kleine kubische Partikel	10:90	Te u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
$\text{BiCl}_3$	wolkige Struktur	42:58	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$

### 10.2.2 Thermolysen von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Diethylditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ )

Zur Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln wurden die beiden Precursoren Tetraethyldibismutan und Diethylditellurid eingesetzt. Ihr Reaktion wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie untersucht. Die Edukte wurden bei Raumtemperatur in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zusammengegeben und das Spektrum nach einer Stunde Reaktionszeit aufgenommen. Es sind noch schwache Signale für  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  zu erkennen, aber es tauchen auch Signale auf, die nicht mehr den Edukten entsprechen (vgl. Abb. 10.24). Es scheint ein neues Produkt oder Produktgemisch zu entstehen. Es sind zwei verschiedene Reaktionsverläufe möglich (vgl. Abb. 10.23):

Abbildung 10.23: Mögliche Reaktionsverläufe der Reaktion von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ 

Zum einen könnten Bis(diethylbismutanyl)telluran ( $\text{Te}(\text{BiEt}_2)_2$ ) und Diethyltellur entstehen. Bei dieser Reaktion würde elementares Tellur, welches bei der Zersetzung von Diethylditellurid entstehen würde, in die Bi-Bi-Bindung insertieren. Zum anderen könnte Diethyl(ethyltelluro)bismutan ( $\text{Et}_2\text{Bi}-\text{TeEt}$ ) gebildet werden. Würde die Tellur-insertierte Spezies gebildet, müssten im NMR-Spektrum Signale für das Nebenprodukt Diethyltellurid auftauchen. Diese Signale sind im Produktspektrum nicht zu sehen (vgl. Abb. 10.24). In diesem Spektrum können die Signale für  $\text{Et}_2\text{Bi}-$

TeEt identifiziert werden. ( $\delta = 1,55$  (t, 3 H,  $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ),  $1,92 - 2,34$  (2 m (br), 4 H,  $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ),  $2,20$  (t, 6 H,  $\text{Bi}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ),  $2,81 - 2,89$  (q, 2 H,  $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ) ppm).

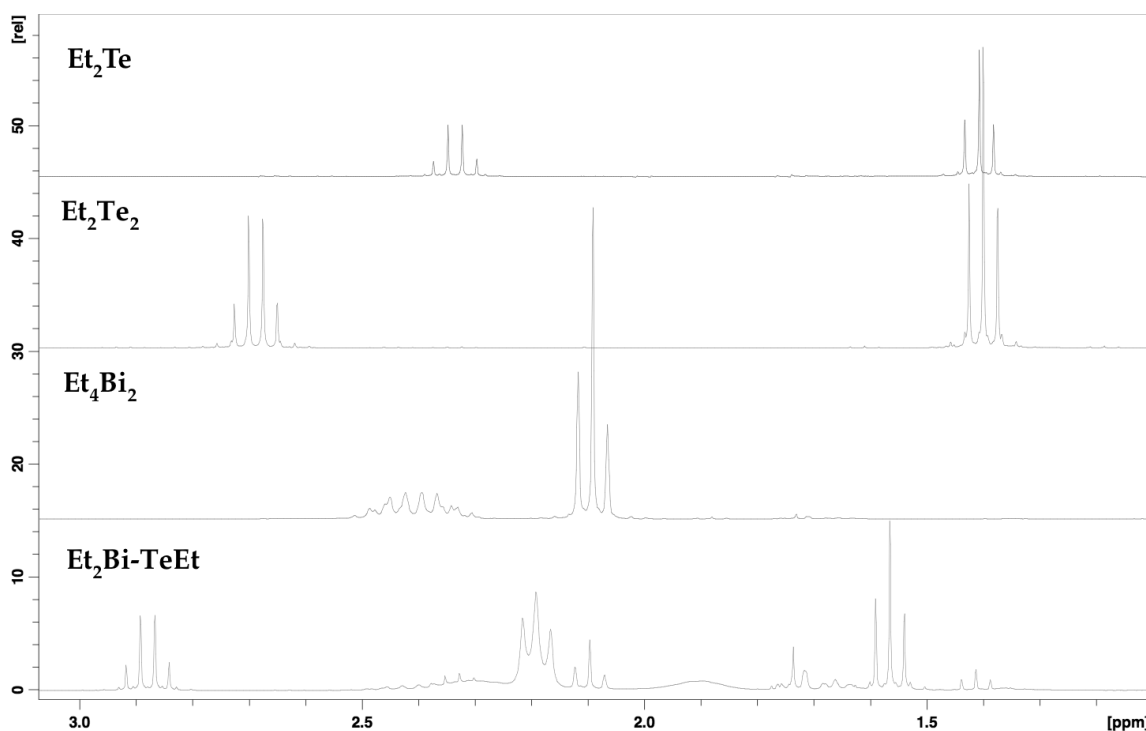


Abbildung 10.24:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Edukte  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}$ , deren Reaktionsgemisch sowie  $\text{Et}_2\text{Te}$

Zur weiteren Aufklärung der Reaktion wurde eine temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Studie durchgeführt. Die Edukte wurden bei Raumtemperatur in Toluol- $\text{d}_8$  zusammengegeben und im NMR-Spektrometer langsam aufgeheizt. In  $10^\circ\text{C}$ -Schritten wurden NMR-Spektren aufgenommen. Bis zu einer Temperatur von  $75^\circ\text{C}$  ist keine Veränderung der Signale im NMR-Spektrum zu beobachten. Das Spektrum zeigt lediglich Signale für das Produkt  $\text{Et}_2\text{Bi-TeEt}$ . Ab  $85^\circ\text{C}$  treten neue Signale im Spektrum auf und die Intensität der Signale von  $\text{Et}_2\text{Bi-TeEt}$  nimmt ab (vgl. Abb. 10.25). Diese Veränderung bedeutet, dass ab einer Temperatur von  $85^\circ\text{C}$  die Zersetzung des Produktes beginnt. Die Zersetzung erfolgt über die Bildung von Triethylbismut ( $\text{Et}_3\text{Bi}$ ) und Diethyltellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}$ ). Dieser Verlauf wird durch das NMR-Spektrum bestätigt. Die Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $1,70 - 1,73$  ppm entsprechen dem breiten Signal von  $\text{Et}_3\text{Bi}$ .  $\text{Et}_2\text{Te}$  zeigt Signale bei einer chemischen Verschiebung von  $1,41 - 1,44$  (t, 3 H  $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ) und  $2,40 - 2,43$  (q, 2 H,  $\text{Te}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ) ppm. Diese Signale können im NMR-Spektrum der Probe nachgewiesen werden (vgl. Abb. 10.25).

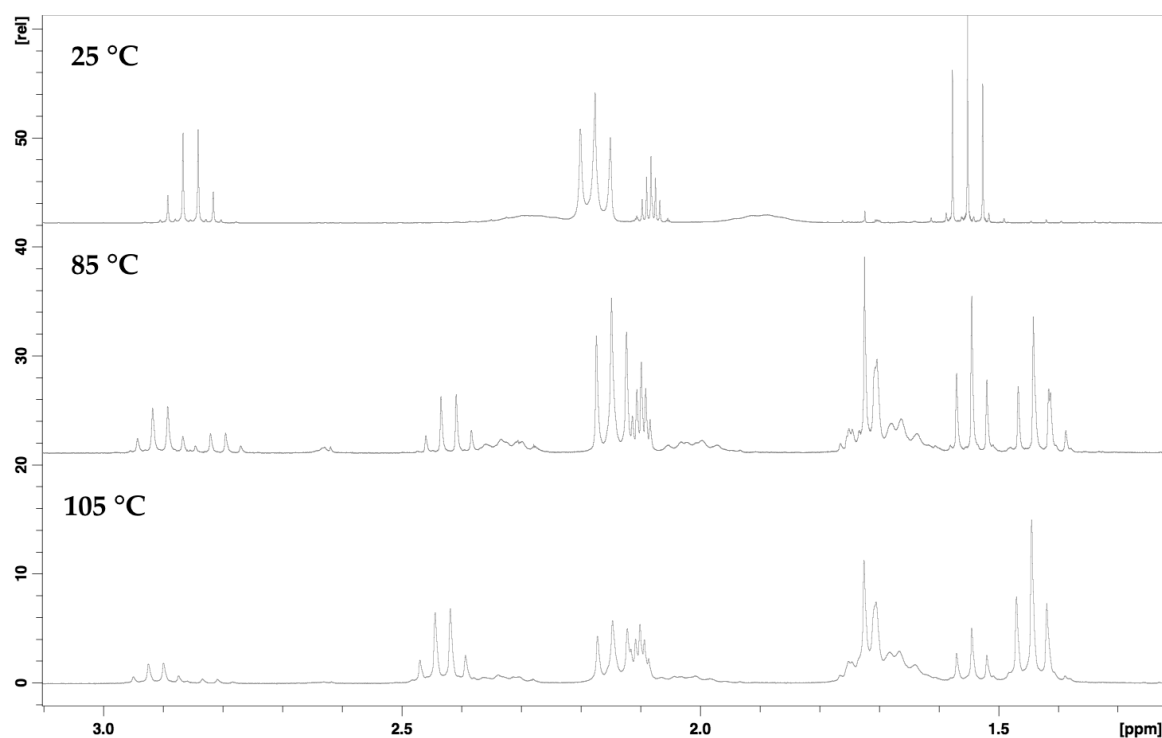


Abbildung 10.25:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produkt  $\text{Et}_2\text{Bi-TeEt}$  bei verschiedenen Temperaturen

Zur Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln aus den Precursoren  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und  $\text{Te}_2\text{Et}_2$  wurden Thermolysen bei  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Thermolysen wurden in Diisopropylbenzol und Oleylamin durchgeführt, um den Einfluss des Lösungsmittels zu untersuchen. Die Percursoren wurden in einem Verhältnis von 1:1 bei Raumtemperatur in dem entsprechenden Lösungsmittel zusammengegeben und auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Die Thermolyse erfolgte für 3 bzw. 14 Stunden, um den Einfluss der Reaktionszeit ebenfalls zu untersuchen. Die Abbildung 10.26 zeigt die REM-Aufnahmen der Partikel, die durch diese Thermolysen erzeugt wurden. In beiden Lösungsmitteln wurden kubische Partikel erzeugt. Man erkennt, dass die Form der Partikel mit verlängerter Reaktionszeit klarer und einheitlicher wird. Diese Veränderung wird besonders im Lösungsmittel DIPB deutlich. Nach drei Stunden sind verschieden große Würfel zu erkennen, deren Kanten teilweise verschwommen sind. Bei einer Reaktionszeit von 14 Stunden sind diese Würfel gleich groß und haben eine klare Form. In Oleylamin kann dieses Verhalten ebenfalls beobachtet werden. Die Ausprägung der kubischen Partikel nimmt mit steigender Reaktionszeit zu.



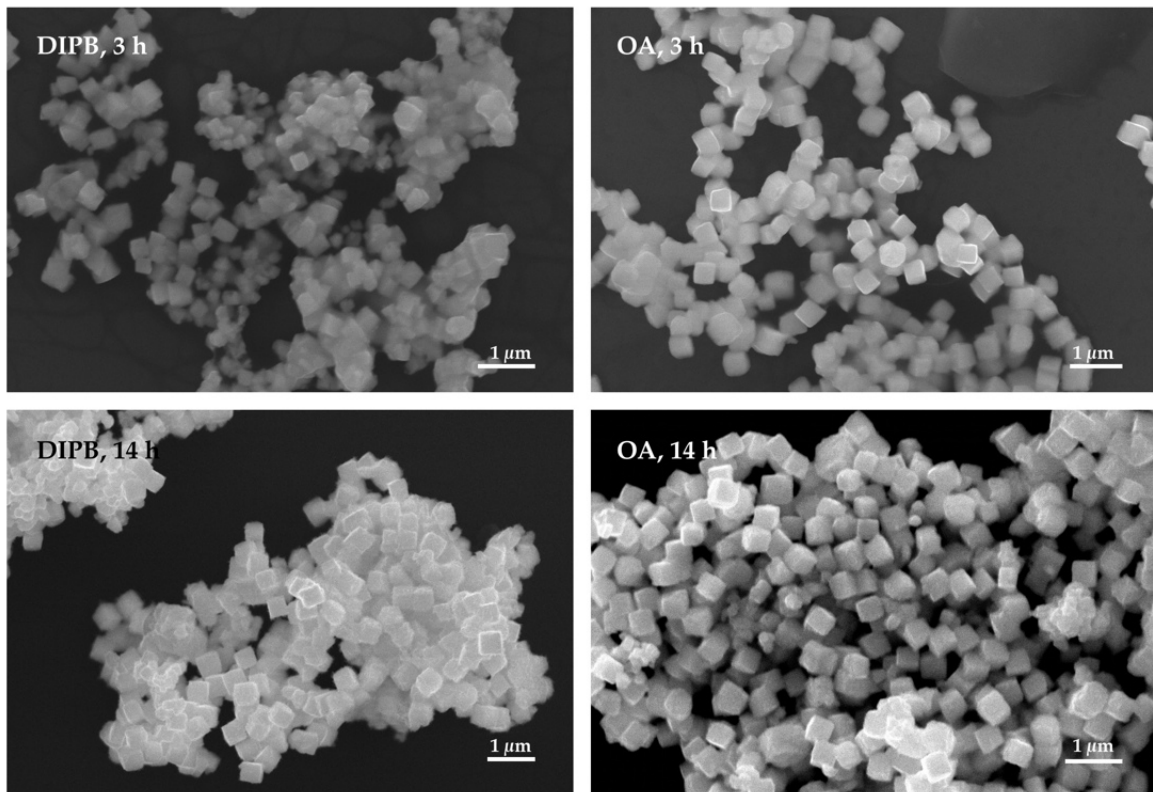


Abbildung 10.26: REM-Aufnahmen der Partikel, die durch die Thermolysen in DIPB und OA innerhalb von 3 bzw. 14 Stunden erzeugt wurden

Die Kristallinität und Zusammensetzung der Partikel wurde mit Hilfe der Pulverdiffraktometrie bestimmt. Die Reflexe der Diffraktogramme (vgl. Abb. 10.27) können den Reflexen des  $\text{Bi}_2\text{Te}$  zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass die Reflexe mit verlängerter Reaktionszeit leicht schmaler werden. Dieser Verlauf deutet auf eine Vergrößerung der Kristallitgröße hin. Die Diffraktogramme der Partikel, die in Oleylamin synthetisiert wurden, zeigen zusätzlich Reflexe für elementares Bismut. Dies wird besonders durch den doppelten Reflex bei einem Winkel von  $65^\circ$  deutlich, dessen eine Spitze Bismut und dessen andere Spitze  $\text{Bi}_2\text{Te}$  zugeordnet werden kann. Dieser doppelte Reflex ist in den Diffraktogrammen der Partikel, die in DIPB thermolysiert wurden, nicht zu erkennen. Die EDX-Analyse ergab für diese Partikel (DIPB) eine Bi/Te-Zusammensetzung von 70:30 At-% (3 Stunden) bzw. 66:34 At-% (14 Stunden). Dieses Verhältnis liegt nahe am theoretischen Bi/Te-Verhältnis von 67:33 At-% für  $\text{Bi}_2\text{Te}$ . Für die Partikel, die in Oleylamin erzeugt wurden, ergab sich ein Bi/Te-Verhältnis von 75:25 (3 Stunden) bzw. 78:22 (14 Stunden). Dieses Ergebnis bestätigt, dass neben  $\text{Bi}_2\text{Te}$  auch elementares Bismut in den Partikeln enthalten ist, da der Bismutanteil erhöht ist.

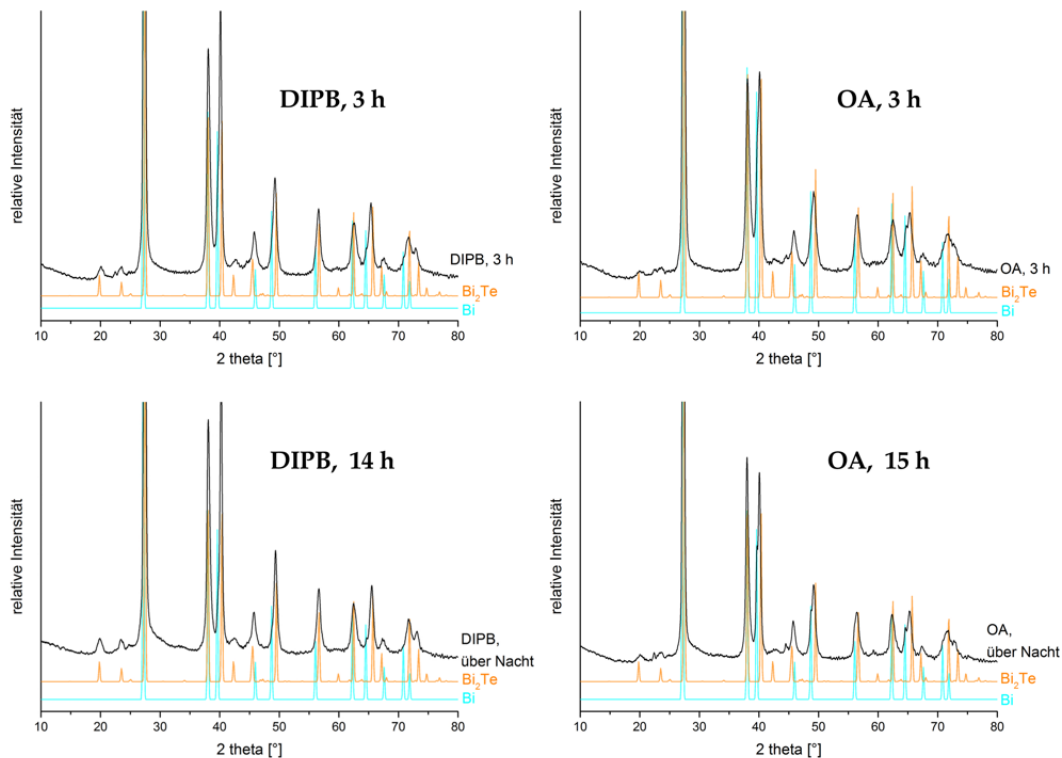


Abbildung 10.27: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die durch die Thermolysen in DIPB und OA innerhalb von 3 bzw. 14 Stunden erzeugt wurden

Aus diesen Thermolysen zeigt sich, dass für die Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln aus den Precursoren  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und  $\text{Te}_2\text{Et}_2$  der Telluranteil erhöht werden muss. Deshalb wurden Thermolysen mit einem 15-%igen Überschuss an Tellur durchgeführt. Das zusätzliche Tellur wurde durch Trioctylphosphintellurid (TOP-Te) in das Reaktionsgemisch eingebracht. Die Precursoren inklusive TOP-Te wurden bei Raumtemperatur in DIPB bzw. Oleylamin zusammengegeben. Die Thermolyse erfolgte für 3 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$ .

Die REM-Aufnahmen der Partikel zeigen, dass sphärische Partikel in beiden Lösungsmitteln erzeugt wurden. Die Partikel, deren Thermolyse in DIPB stattfand, haben eine unregelmäßige, sphärische Form und liegen agglomeriert vor. Auf der REM-Aufnahme der Partikel, die in Oleylamin thermolysiert wurden, sind einheitliche sphärische Partikel zu erkennen. Teilweise weisen diese Partikel Kanten auf, sodass es sich vermutlich um Kuboktaeder handelt. Diese Vermutung kann nicht bestätigt werden. Die Verwendung von Oleylamin zeigt, dass dieses Lösungsmittel durch seine funktionellen Gruppen ( $\text{NH}_2$  und Doppelbindung) die Partikelmorphologie beeinflussen kann. Im Vergleich zu den Partikeln, die in DIPB erzeugt wurden, haben diese Partikel (Oleylamin) eine einheitliche Form und Größe.

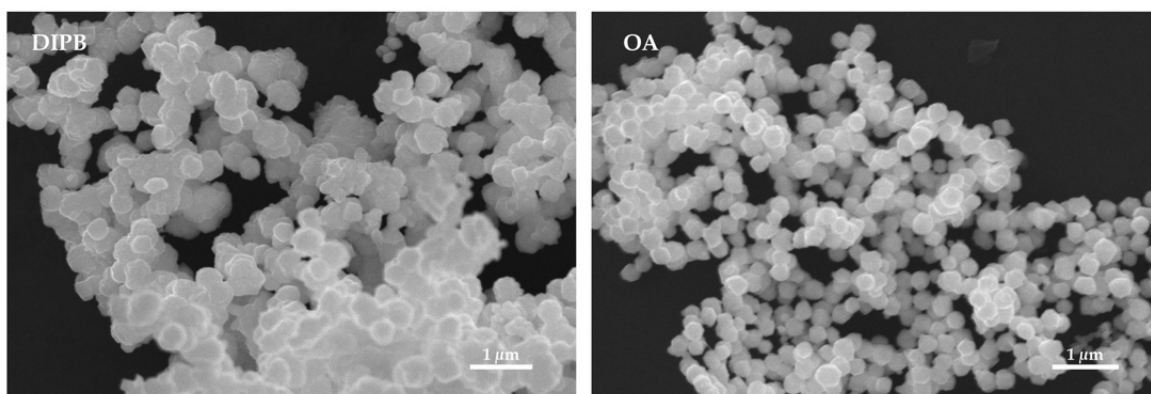


Abbildung 10.28: REM-Aufnahmen der Partikel, die mit einem 15-%igen Überschuss an Tellur synthetisiert wurden

Die Pulverdiffraktogramme der Partikel zeigen bei beiden Lösungsmitteln nur Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (vgl. Abb. 10.29). Es konnten keine Reflexe für elementares Bismut nachgewiesen werden. Die EDX-Analyse bestätigt diese Zusammensetzung: das Bi/Te-Verhältnis der Partikel, die in DIPB hergestellt wurden, beträgt 65:35 At-% und 62:38 At-% für die Partikel, die in Oleylamin thermolysiert wurden. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch die Zugabe von TOP-Te der Telluranteil soweit gesteigert werden konnte, dass kein elementares Bismut nachgewiesen werden kann. Allerdings reicht der 15-%ige Überschuss an Tellur nicht aus, um den Telluranteil soweit zu steigern, dass stöchiometrisches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  erzeugt wird.

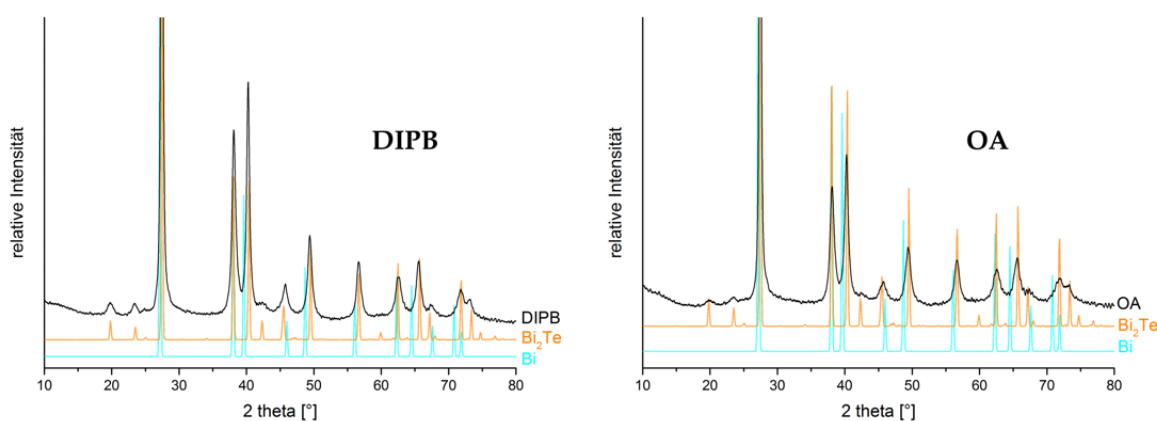


Abbildung 10.29: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit einem 15-%igen Überschuss an Tellur erzeugt wurden

Die Verwendung von  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und  $\text{Te}_2\text{Et}_2$  als Precursoren für die Bismutellurid-Nanopartikelsynthese führt zu kubischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikeln. Diese Partikel werden in DIPB und Oleylamin erhalten. Beim Einsatz von Oleylamin als Lösungsmittel wird zusätzlich elementares Bismut im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen. Die

Erhöhung der Telluranteils um 15 % durch Zugabe von TOP-Te, kann die Bildung von zusätzlichen Bismut verhindern, sodass die Partikel nur aus  $\text{Bi}_2\text{Te}$  bestehen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10.9 zusammengefasst.

Tabelle 10.9: Ergebnisse der Thermolysen mit  $\text{Bi}_2\text{Et}_2$  und  $\text{Te}_2\text{Et}_2$

Lösungs- mittel	Reaktions- zeit	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
DIPB	3 h	kubische Partikel	70:30	$\text{Bi}_2\text{Te}$
DIPB	14 h	kubische Partikel	66:34	$\text{Bi}_2\text{Te}$
DIPB + 15 % Te	3 h	sphärische Partikel	65:35	$\text{Bi}_2\text{Te}$
OA	3 h	kubische Partikel	75:25	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi
OA	14 h	kubische Partikel	78:22	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi
OA + 15 % Te	3 h	sphärische Partikel	62:38	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi

### 10.2.3 Thermolysen von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Tri-n-octylphosphantellurid (TOP-Te)

Die Synthese von Bismuttellurid-Nanopartikeln erfolgte mit den Precursoren Tetraethyldibismutan ( $\text{Bi}_2\text{Et}_4$ ) und Trioctylphosphintellurid (TOP-Te). Die Precursoren wurden im Verhältnis 2:3 ( $\text{Bi}_2\text{Et}_4/\text{TOP-Te}$ ) mit einem 10-%igen Tellurüberschuss eingesetzt. Für die Thermolyse wurde der Bismut-Precursor in DIPB gelöst und auf die entsprechende Temperatur (70 bzw. 90 °C) erhitzt. Zur warmen Lösung wird der Tellur-Precursor gegeben und das Reaktionsgemisch für 3 bzw. 14 Stunden thermolysiert.

Die REM-Aufnahmen (vgl. Abb. 10.30) zeigen, dass die Thermolyse bei 70 °C kubische Partikel ergibt. Innerhalb von 3 Stunden werden kubische Partikel in verschiedenen Größen hergestellt. Außerdem sind Partikel ohne bestimmte Form zu erkennen. Wird die Reaktionszeit auf 14 Stunden verlängert, treten nur kubische Partikel mit einer einheitlichen Größe auf. Durch die Temperaturerhöhung auf 90 °C werden kubische Partikel und wenige dünne Plättchen erzeugt (3 Stunden). Die kubischen Partikel haben die gleiche Größe wie jene, die bei 70 °C synthetisiert wurden. Durch eine Verlängerung der Reaktionszeit kommt es zu einem vermehrten Auftreten der Plättchen. Kubische Partikel sind nur vereinzelt nachweisbar.

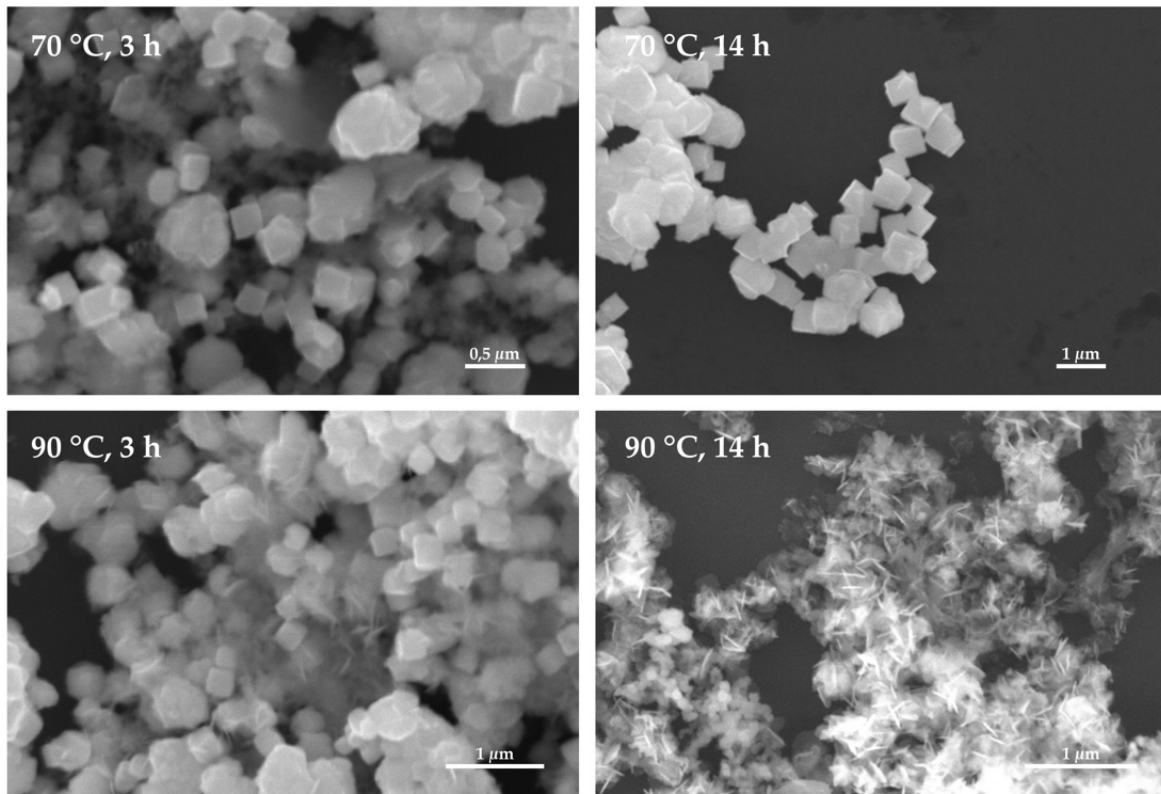


Abbildung 10.30: REM-Aufnahmen der Partikel, die mit den Precursoren  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und TOP-Te bei verschiedenen Temperaturen (70 und 90 °C) und mit verschiedenen Reaktionszeiten (3 und 14 Stunden) synthetisiert wurden

Die Pulverdiffraktogramme der Partikel sind in Abbildung 10.31 dargestellt. Die Diffraktogramme der Partikel, die bei 70 °C synthetisiert wurden, zeigen breite Reflexe, weshalb eine eindeutige Zuordnung erschwert ist. Trotzdem können den Diffraktogrammen die Referenzspektren von  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  und elementarem Tellur zugeordnet werden, wobei die Reflexe für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  stärker ausgeprägt sind. Die EDX-Analyse ergab für beide Partikel ein Bi/Te-Verhältnis von 58:42 At-%, welches dem theoretischen Verhältnis für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  entspricht.

Die Partikel, die durch die dreistündige Thermolyse bei 90 °C erzeugt wurden, zeigen im Diffraktogramm Reflexe für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Die Reflexe sind etwas schmaler als die Reflexe der Diffraktogramme der 70 °C-Partikel. Allerdings sind die Reflexe so breit, dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass in den Partikeln auch elementares Tellur enthalten ist. Das Bi/Te-Verhältnis beträgt 65:35 At-%.

Das Diffraktogramm der Partikel, die in 14 Stunden bei 90 °C synthetisiert wurden, zeigt breite Reflexe und die wenigen schmalen Reflexe können keiner Verbindung zugeordnet werden. Die EDX-Analyse ergab für diese Partikel ein Bi/Te-Verhältnis

von 70:30 At-%. Dieses EDX-Ergebnis reicht nicht aus, um die Zusammensetzung der Partikel aufzuklären.

Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie erklären die andere Morphologie, welche die Partikel haben, die in 14 Stunden bei 90 °C synthetisiert wurden. Die kubischen Partikel haben die gleiche Zusammensetzung; sie bestehen alle hauptsächlich aus  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Obwohl die Zusammensetzung der Plättchen nicht aufgeklärt werden konnte, kann festgestellt werden, dass die Zusammensetzung ebenso wie die Morphologie von denen der kubischen Partikel abweicht.

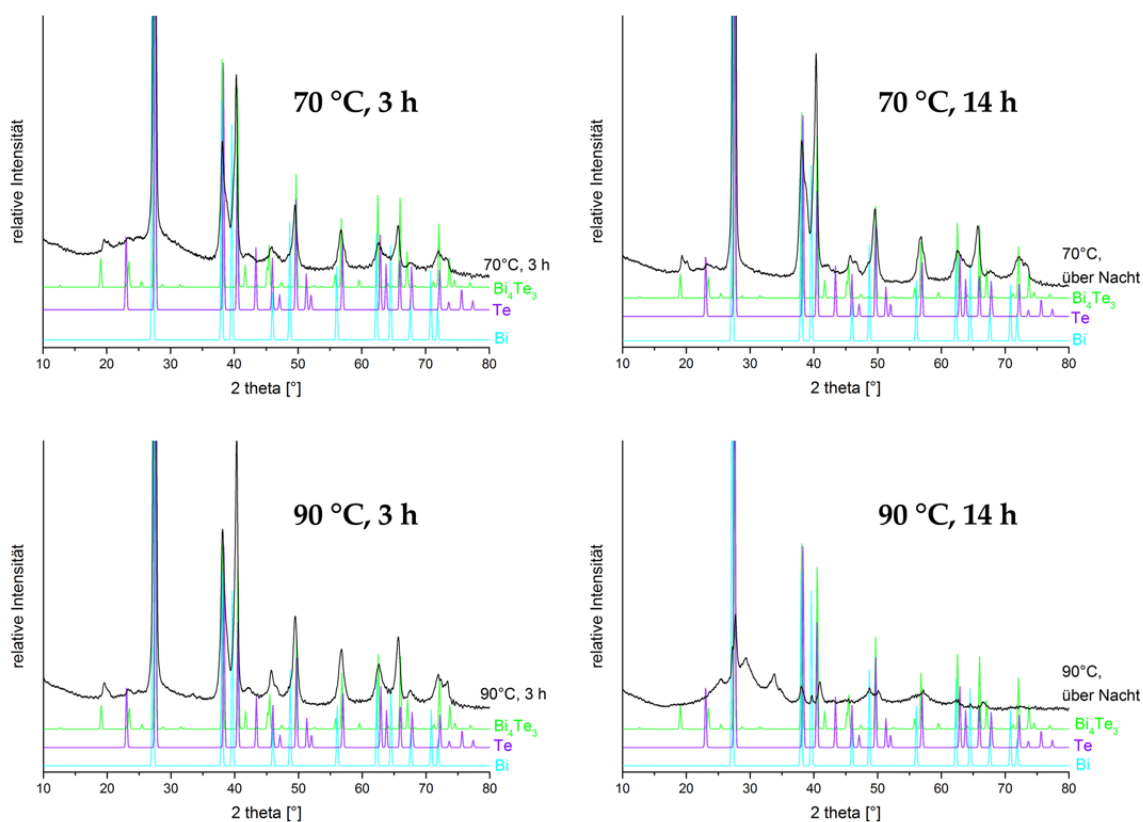


Abbildung 10.31: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Precursoren  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und TOP-Te bei verschiedenen Temperaturen (70 und 90 °C) und mit verschiedenen Reaktionszeiten (3 und 14 Stunden) synthetisiert wurden

Zur weiteren Untersuchung der Bismuttellurid-Partikelsynthese wurden Thermolysen in den Lösungsmitteln DIPB und Oleylamin bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Der Tellur-Precursor TOP-Te wurde im entsprechenden Lösungsmittel gelöst und auf die gewünschte Temperatur (100, 120 und 140 °C) aufgeheizt. Der Bi-Precursor wird zur heißen Lösung gegeben und das Gemisch für 3 Stunden bei der entsprechenden Temperatur thermolysiert. Der Tellurüberschuss beträgt bei diesen Thermolysen 50 %. Die Abbildung 10.32 zeigt die REM-Aufnahmen der

erzeugten Partikel. Die REM-Bilder zeigen ein ähnliches Ergebnis; es sind auf allen Aufnahmen sphärische Partikel zu erkennen. Die sphärischen Partikel, die bei 100 °C in den beiden Lösungsmitteln synthetisiert wurden, zeigen eine gewisse innere Struktur. Die sphärischen Partikel sind scheinbar aus Plättchen aufgebaut. Diese Strukturierung kann auch bei den Partikeln beobachtet werden, die bei 120 und 140 °C thermolysiert wurden. Die Ausprägung der Strukturierung nimmt mit steigender Temperatur ab, sodass sie bei den Partikeln der 140 °C-Thermolyse nur schwach sichtbar ist.

Das Lösungsmittel hat keinen Einfluss auf die Morphologie der Partikel, da bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen die gleichen Partikelformen erhalten wurden.

Bei den Thermolysen in DIPB, die bei 120 und 140 °C durchgeführt wurden, zeigen die REM-Aufnahmen zusätzlich zu den sphärischen Partikeln Stäbchen, die aus elementarem Tellur bestehen.

Die Partikel, die in DIPB bei 100 °C hergestellt wurden, zeigen im Pulverdiffraktogramm nur Reflexe für  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Trotz der leicht breiten Reflexe kann das Referenzspektrum von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  eindeutig zugeordnet werden. Der Reflex bei einem Winkel von 17°, der nur  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entspricht, verdeutlicht diese Zuordnung. Reflexe für  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  können nicht identifiziert werden. Dieses Ergebnis wird durch die EDX-Analyse bestätigt. Sie ergab ein Bi/Te-Verhältnis von 43:57 At-%, welches dem theoretischen Verhältnis von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entspricht.

Das Diffraktogramm der Partikel, die in Oleylamin bei 100 °C synthetisiert wurden, kann Diffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  zugeordnet werden. Die Reflexe haben im Vergleich zum Diffraktogramm der vorherigen Partikel (100 °C, DIPB) eine geringere Intensität und sind leicht verbreitert. Es kann deshalb neben  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  auch Pilsenit ( $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) enthalten sein. Die EDX-Analyse widerspricht dieser Vermutung. Das Bi/Te-Verhältnis beträgt 41:59 At-%, welches  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  entspricht.

Die Partikel, die bei 120 °C thermolysiert wurden, bestehen aus BiTe. Ihre Diffraktogramme entsprechen dem Referenzspektrum von BiTe. Durch die leicht verbreiterten Reflexe kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in den Partikeln enthalten ist. Das Bi/Te-Verhältnis, das mittels EDX bestimmt wurde, beträgt für



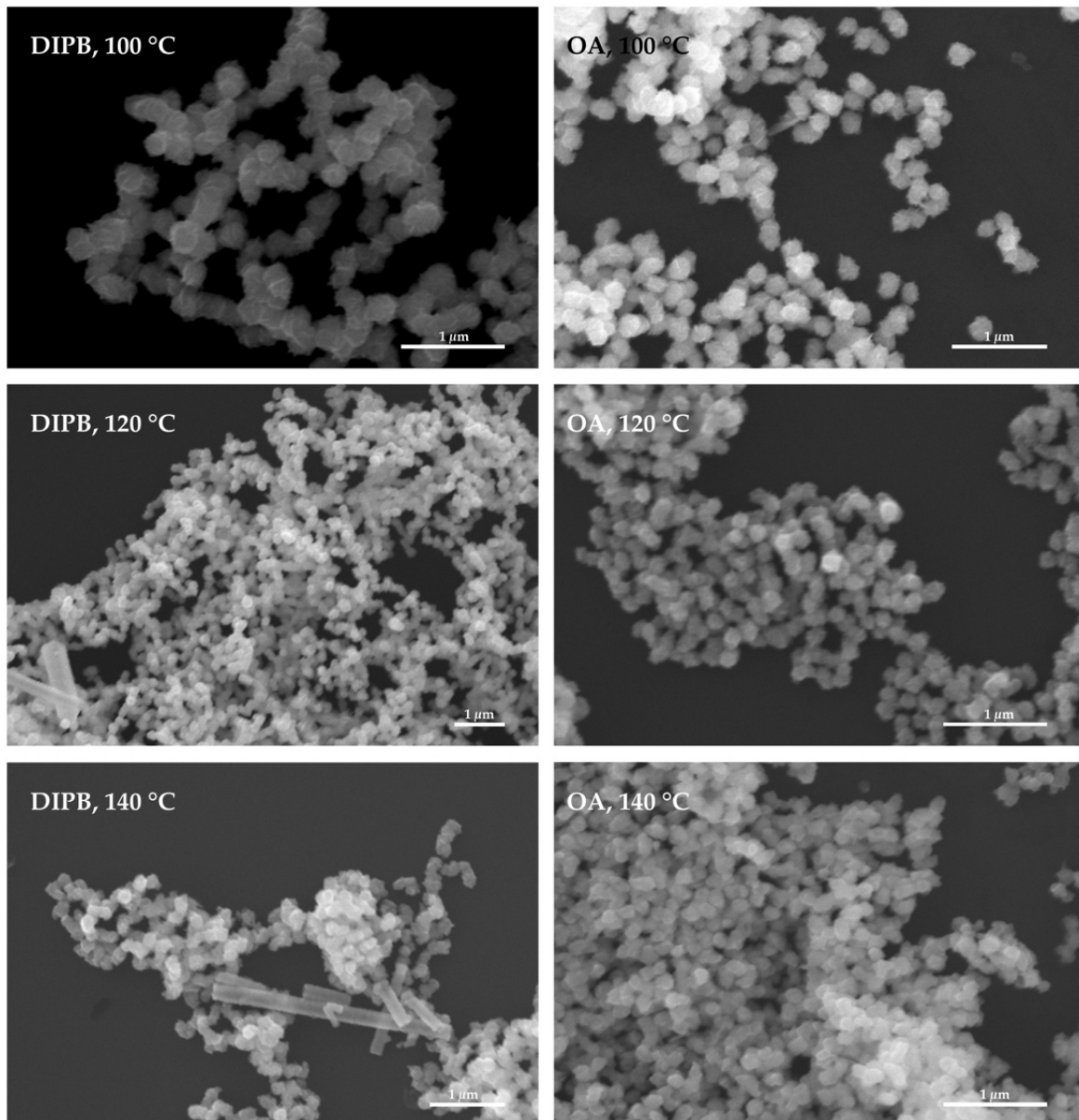


Abbildung 10.32: REM-Aufnahmen der Partikel, die in DIPB bzw. Oleylamin bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden



beide Partikel 49:51. Dieses Verhältnis bestätigt, dass die Partikel aus BiTe bestehen, da es dem theoretischen Verhältnis entspricht.

Die Vermutung, dass in den Partikeln, die bei dieser Temperatur in DIPB erzeugt wurden, elementares Tellur (Stäbchen) enthalten ist, konnte durch die Pulverdiffraktometrie nicht bestätigt werden. Die Konzentration an elementarem Tellur ist so gering, dass im Diffraktogramm keine Reflexe nachgewiesen werden konnten.

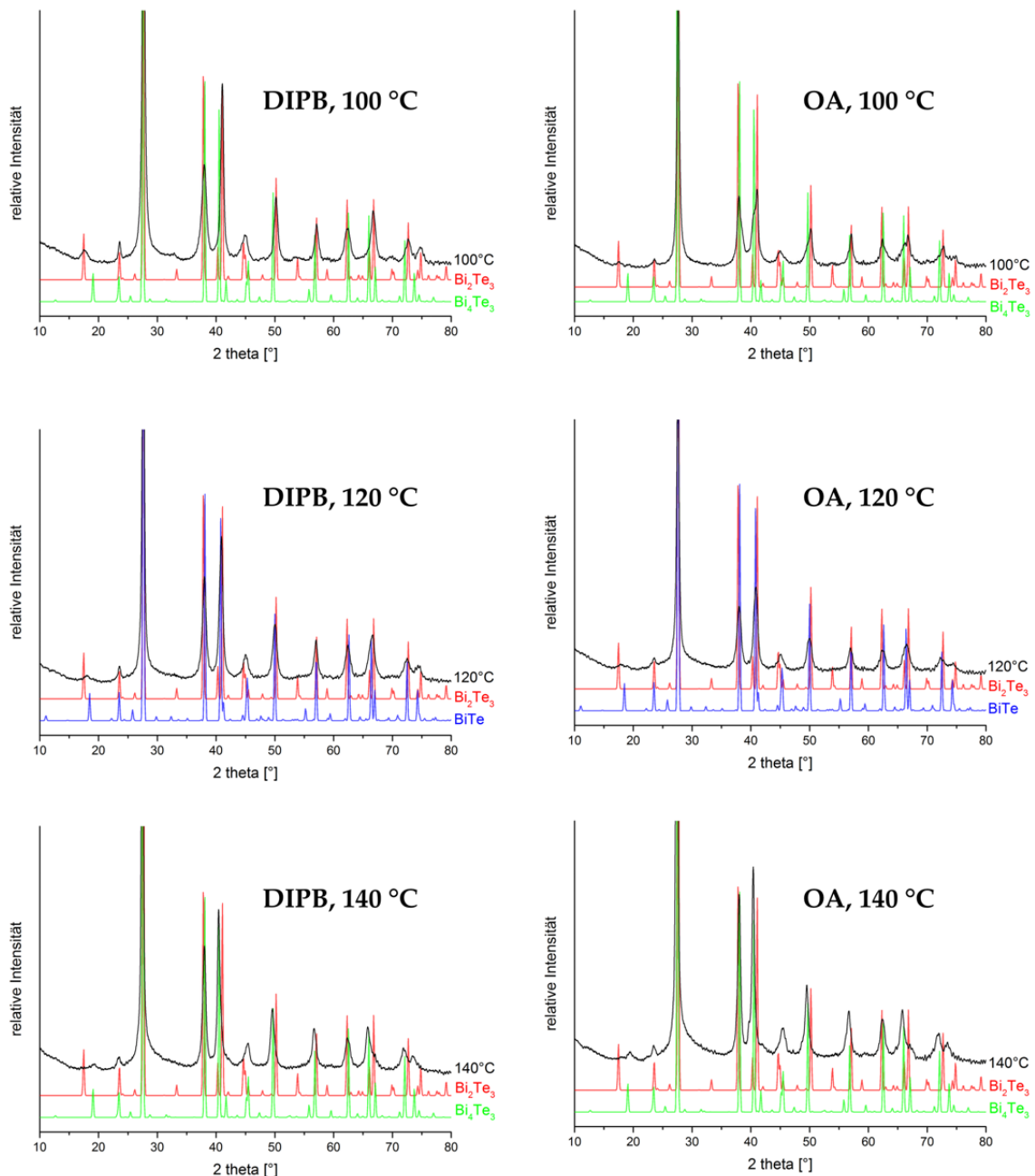


Abbildung 10.33: Pulverdiffraktogramme der Partikel, die in DIPB bzw. Oleylamin bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden

Die Partikel, die bei 140 °C thermolysiert wurden, bestehen aus Pilsenit. Das Pulverdiffraktogramm dieser Partikel zeigt eindeutig Reflexe, die nur  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  zugeordnet werden können ( $2\theta = 19^\circ$ ). Trotz der verbreiterten Reflexe kann ausgeschlossen werden, dass neben Pilsenit auch  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  enthalten ist. Das Ergebnis der EDX-Analyse bestätigt diese Vermutung. Das Bi/Te-Verhältnis ist 57:43 (DIPB) bzw. 64:36 At-% (OA), welches dem theoretischen Verhältnis von  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  entspricht. Auch in diesem Pulverdiffraktogramm konnte kein elementares Tellur nachgewiesen werden, obwohl Tellur aufgrund der Stäbchen zwischen den sphärischen Partikeln vermutet wurde.

Die Zusammensetzung der Partikel zeigt, dass der Bismutanteil mit steigender Temperatur zunimmt. Dieser Anstieg ist auf die Zersetzung der  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  zurückzuführen. Die Analyse des Precursors mittels Differenzkalorimetrie zeigte, dass die Zersetzung in zwei Schritten erfolgt. Zunächst kommt es ab einer Temperatur von 70 °C zur Zersetzung von  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  in elementares Bismut und Triethylbismut ( $\text{BiEt}_3$ ). Der zweite Schritt der Zersetzung des Precursors findet ab einer Temperatur von 170 °C statt. Ab dieser Temperatur zersetzt sich  $\text{BiEt}_3$  und es wird weiteres elementares Bismut gebildet. Obwohl die Thermolysen bei deutlich niedrigeren Temperaturen stattfinden, kann die Erhöhung des Bismutanteils auf diesen zweiten Zersetzungsschritt zurückgeführt werden. Die Zersetzung von  $\text{BiEt}_3$  kann durch bereits gebildetes elementares Bismut beschleunigt werden; Bismut hat eine katalytische Wirkung auf die Zersetzung von  $\text{BiEt}_3$  (Autokatalyse). Außerdem findet die Zersetzung in Lösung statt, wodurch die Zersetzungsreaktion durch das Lösungsmittel oder durch TOP (aus dem Te-Precursor) beeinflusst werden kann.

Tabelle 10.10 fasst die Ergebnisse der Thermolysen mit  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$  und TOP-Te zusammen. Mit einem 10-%-igen Tellurüberschuss wurden bei 70 und 90 °C kubische Partikel erhalten. Diese Würfel bestehen aus Pilsenit und elementarem Tellur. Bei einem Tellurüberschuss von 50 %, werden hauptsächlich sphärische Partikel erzeugt. Die Zusammensetzung dieser sphärischen Partikel ist von der Temperatur abhängig. Aufgrund der Zersetzung von  $\text{BiEt}_3$  nimmt der Bismutanteil der Partikel mit steigender Temperatur zu (100 °C -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 120 °C -  $\text{BiTe}$ , 140 °C -  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ).

Tabelle 10.10: Ergebnisse der Thermolysen mit Bi<sub>2</sub>Et<sub>2</sub> und TOP-Te

Lösungs- mittel	Temperatur/ Rkt.-zeit	Partikelform	Bi/Te-Verhältnis At-%	XRD-Ergebnis
DIPB + 10 % Te	70 °C, 3 h	kubische Partikel	58:42	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> u. Te
DIPB + 10 % Te	70 °C, 14 h	kubische Partikel	65:35	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> u. Te
DIPB + 10 % Te	90 °C, 3 h	kubische Partikel	58:42	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub> u. Te
DIPB + 10 % Te	90 °C, 14 h	Plättchen	70:30	?
DIPB + 50 % Te	100 °C, 3 h	sphärische Partikel	43:57	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
DIPB + 50 % Te	120 °C, 3 h	sphärische Partikel	49:51	BiTe
DIPB + 50 % Te	140 °C, 3 h	sphärische Partikel	57:43	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>
OA + 50 % Te	100 °C, 3 h	sphärische Partikel	41:59	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
OA + 50 % Te	120 °C, 3 h	sphärische Partikel	57:43	BiTe
OA + 50 % Te	140 °C, 3 h	sphärische Partikel	64:36	Bi <sub>4</sub> Te <sub>3</sub>



## ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

---

Zur Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln wurde eine Vielzahl von Thermolysen mit den Precursoren Tris(dimethylamino)bismutan ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ) und Bis-(triethylsilyl)tellurid ( $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die beiden Precursoren bereits bei Raumtemperatur zu den Produkten  $\text{Me}_2\text{N-SiEt}_3$  und Bismuttellurid reagieren. Die Partikel zeigen erst ab einer Thermolysetemperatur von  $90^\circ$  eine ausreichende Kristallinität. Bei diesen Thermolysen entstehen kleine Partikel ohne definierte Form sowie dendritische Partikel. Die Größe dieser Dendrite wächst mit steigender Temperatur. Im Pulverdiffraktogramm zeigte sich, dass diese Partikel aus einem Gemisch aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  bestehen.

Durch das Verändern der Reaktionsbedingungen konnte das Wachstum der größeren, dendritischen Partikel verhindert werden. Durch sogenannte *Hot Injections* wurden nur kleine Partikel erzeugt, deren Form nicht aufgeklärt werden konnte. Auch die Zusammensetzung der Partikel wurde durch die veränderten Reaktionsbedingungen beeinflusst. Allerdings ist kein klarer Trend erkennbar.

Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die Partikelgröße und Morphologie zu untersuchen, wurden Thermolysen in verschiedenen Lösungsmitteln (Diisopropylbenzol (DIPB), Oleylamin, Octadecen, Trioctylphosphin (TOP), Polyethylenglykol (PEG)) durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass DIPB den geringsten Einfluss auf die Partikelgröße hat. Bei der Verwendung der anderen Lösungsmittel wurden Pulver ohne klare Partikelstruktur erhalten. Die Zusammensetzung dieser Partikel konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die Reflexe im Pulverdiffraktogramm zu breit waren. Aufgrund der ähnlichen Referenzdiffraktogramme von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  und  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  war es nicht möglich, die gemessenen Diffraktogramme einem der beiden Referenzen zuzuordnen.

Die Partikelzusammensetzung kann bei der Verwendung von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  als Precursoren durch deren Eduktverhältnis gesteuert werden (vgl. Abb.

11.1). Bei einem Eduktverhältnis von 2:3 (Bi/Te) konnten die gewünschten  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel als Dendrite und kubische Nanopartikel erzeugt werden. Werden die Precursoren im Verhältnis 4:3 (Bi/Te) eingesetzt, so bestehen die Partikel nur aus  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ . Gleiches Verhalten konnte für ein Verhältnis von 1:1 gezeigt werden; es konnten BiTe-Partikel hergestellt werden.

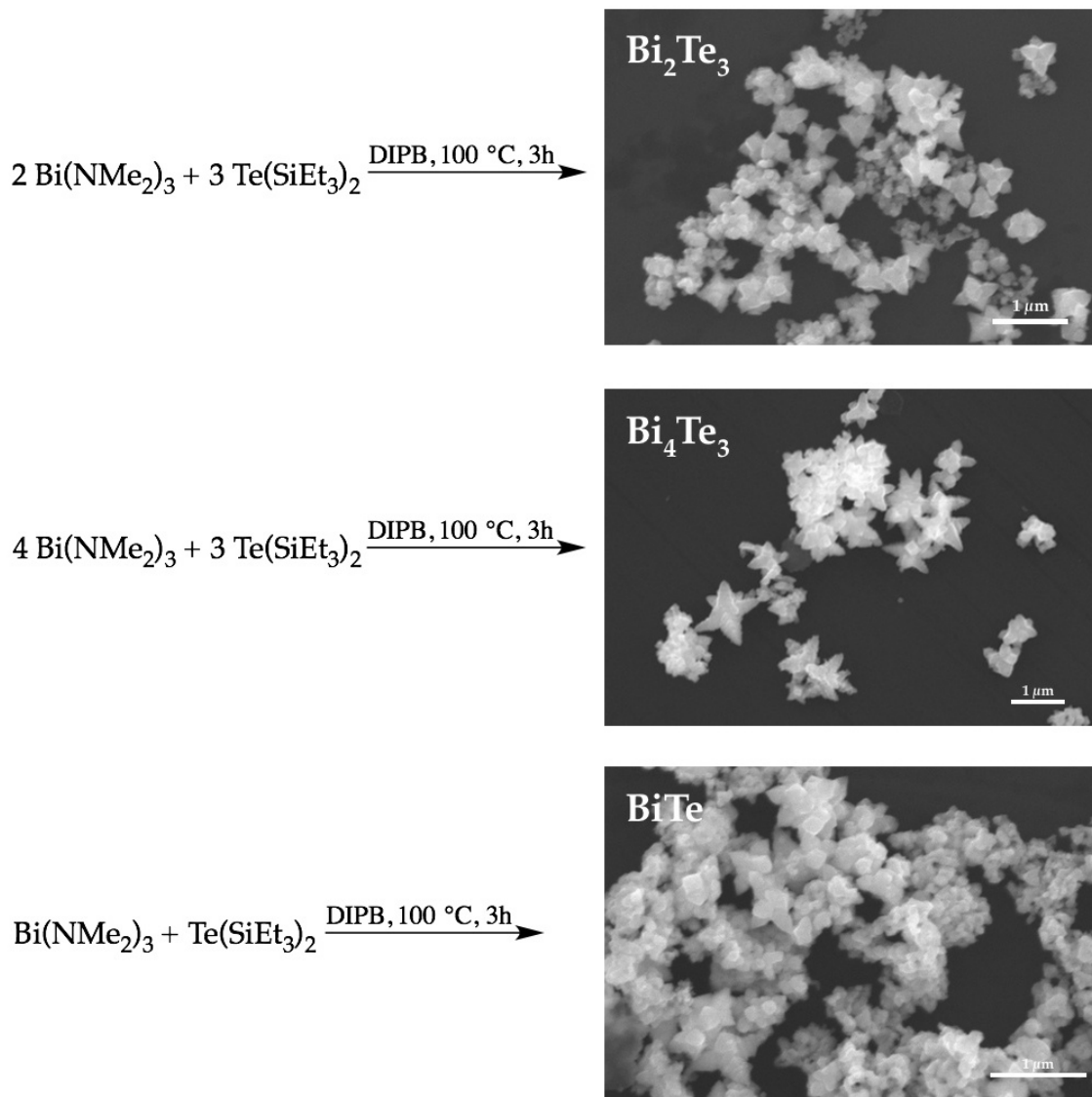


Abbildung 11.1: Bismuttellurid-Nanopartikel, die mit verschiedenen Eduktverhältnissen ( $\text{Bi(NMe}_2)_3$  und  $\text{Te(SiEt}_3)_2$ ) erzeugt wurden

Durch den Zusatz von *capping agents* kann die Partikelmorphologie beeinflusst werden. Außerdem stabilisieren diese Additive die Nanopartikel. Der Einsatz der *capping agents* PVP\*, Oleylamin, Hexadecylamin, TOPO und DDT führt zu deutlich kleineren Partikeln verglichen mit der Synthese ohne *capping agent* (nur in DIPB). Diese Partikel sind so klein, dass sie im REM nicht klar aufgelöst werden können.

Wird TOP als *capping agent* eingesetzt, werden Plättchen gebildet; beim Einsatz von Hexadecanthiol entstehen stäbchenförmige Partikel. Allerdings konnte die Zusammensetzung der Partikel nicht aufgeklärt werden. Im Pulverdiffraktogramm sind nur breite Reflexe zu erkennen, die entweder aufgrund eines amorphen Charakters der Partikel oder aufgrund der Nanostrukturierung zustande kommen. Eine Zuordnung zu Referenzdiffraktogrammen ist nicht eindeutig möglich.

Die Tris(dialkylamino)bismutane  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  und  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ , die als alternativer Bismutprecursor eingesetzt wurden, bilden in der Thermolyse mit  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  keine Bismuttellurid-Partikel. Die Verlängerung der Alkylkette scheint die Bildung von Bismuttellurid-Partikeln zu verhindern.

Es konnte gezeigt werden, dass durch die Thermolyse mit Bismuttrichlorid ( $\text{BiCl}_3$ ) und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in Oleylamin  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel gebildet werden (vgl. Abb. 11.2). Die Thermolyse fand in Oleylamin statt, da sich der Bismutprecursor in DIPB nicht löste. Die so erzeugten Nanopartikel sind so klein, dass nur eine wolkige Struktur auf den REM-Aufnahmen zu erkennen ist.

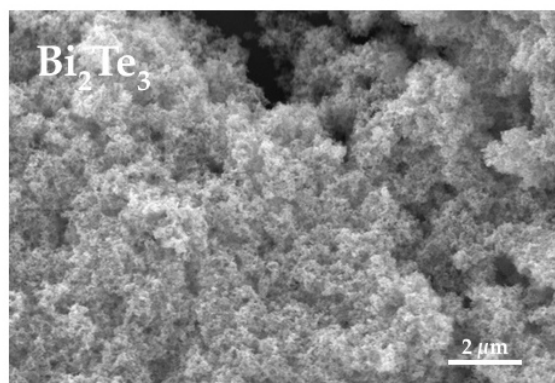
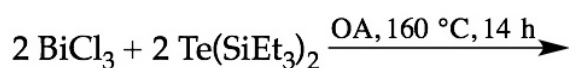


Abbildung 11.2:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel aus der Reaktion von  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$

Zusätzlich zu den Tris(dialkylamino)bismutanen und Bis(triethylsilyl)tellurid wurden die Precursoren Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) und Diethylditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ) zur Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln eingesetzt (vgl. Abb. 11.3). Bei der Thermolyse dieser Precursoren wurden in DIPB und auch in Oleylamin kubische Partikel erzeugt, deren Form durch eine Verlängerung der Reaktionszeit einheitlicher und klarer wird. Diese Würfel bestehen aus  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , wenn sie in DIPB erzeugt wurden. Wird Oleylamin als Lösungsmittel eingesetzt, können im Pulverdiffraktogramm zusätzlich zum  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Reflexe für elementares Bismut detektiert

werden. Die Erhöhung der Bismutanteils um 15 % durch die Zugabe der entsprechenden Menge Trioctylphosphintellurid (TOP-Te) beeinflusst die Zusammensetzung der Partikel nur gering. Allerdings werden bei diesen Thermolysen keine kubischen, sondern sphärische Partikel erhalten.

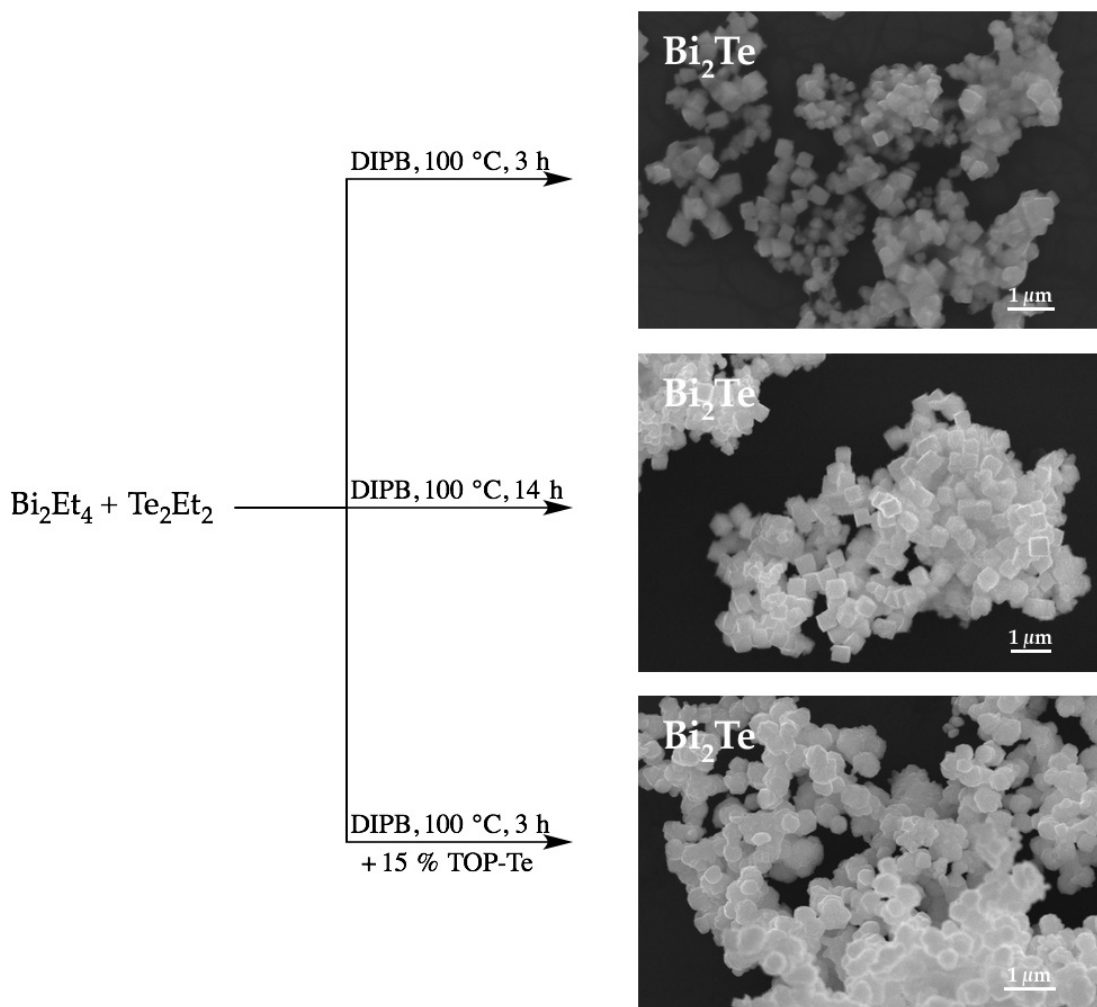


Abbildung 11.3:  $\text{Bi}_2\text{Te}$ -Nanopartikel aus den Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$

Für die Darstellung von Bismuttellurid-Nanopartikeln wurde die Thermolyse von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und TOP-Te untersucht. Die Thermolysen erfolgten mit einem 10%-igen und einem 50%-igen Überschuss an Tellur. Die Thermolysen mit einem Tellurüberschuss von 10 % bei  $70^\circ\text{C}$  und  $90^\circ\text{C}$  ergaben kubische Partikel, die aus  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  und elementarem Tellur bestehen. Die Verlängerung der Reaktionszeit führte zu einer stärkeren Ausprägung der kubischen Struktur. Die Thermolysen mit einem Tellurüberschuss von 50 % wurden in DIPB oder Oleylamin bei  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die sphärischen Partikel, die bei diesen Termolysen erhalten wurden, zeigen bei den niedrigen Temperaturen eine gewisse Strukturierung. Es scheint, als



wären die sphärischen Partikel aus Plättchen aufgebaut. Die Zusammensetzung der Partikel kann durch die Temperatur beeinflusst werden. Der Bismutanteil der Partikel steigt mit steigender Temperatur aufgrund der Zersetzung von  $\text{BiEt}_3$ , welches seinerseits durch die Zersetzung von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  gebildet wird.

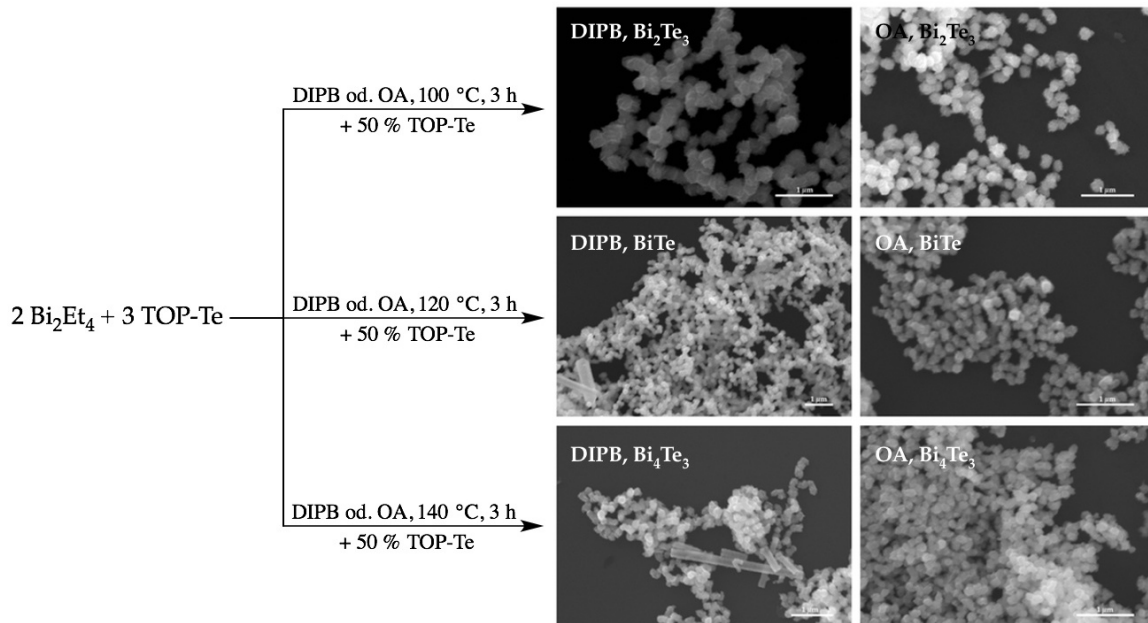


Abbildung 11.4: Bismutellurid-Nanopartikel, die in DIPB oder OA bei verschiedenen Temperaturen aus dem Precursoren  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  synthetisiert wurden

Die eingesetzten Precursorkombinationen ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  bzw.  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ,  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  und  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  mit TOP-Te) sind unter bestimmten Reaktionsbedingungen in der Lage bei niedrigen Temperaturen ( $90\text{--}160^\circ\text{C}$ ) phasenreine Bismutellurid-Nanopartikel darzustellen. Über das Verhältnis der Edukte und über die Reaktionsbedingungen lässt sich die Zusammensetzung dieser Nanopartikel ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}$ ) steuern.



## EXPERIMENTELLER TEIL

---

### 12.1 ANALYTIK

#### 12.1.1 *Rasterelektronenmikroskopie (REM)*

Für die REM-Aufnahmen wurde ein JSM-6510, Spezifikation Wolfram-Filament, der Firma Jeol verwendet.

Die ESEM-Aufnahmen (Environmental Scanning Electron Microscopie) wurden von Herrn S. Boukercha an einem Quantax 400 FEG, Spezifikation Feldemissionskathode, der Firma FEI durchgeführt.

#### 12.1.2 *Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)*

Das REM ist mit der EDX-Einheit Quantax 400 der Firma Bruker ausgestattet, womit die Quantifizierung der Zusammensetzung der Schichten bestimmt wurde.

Das ESEM besitzt zur Quantifizierung ein EDAX-Analysesystem.

#### 12.1.3 *Pulverdiffraktometrie (PXRD)*

Die Pulverdiffraktogramme wurde mit dem Röntgendiffraktometer D8 ADVANCE mit einem LYNXEYE Detektor (beides Firma Bruker) aufgenommen. Zur Auswertung wurde das Programm DIFFRAC<sup>plus</sup> Evaluation verwendet.

#### 12.1.4 *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

Die TEM-Aufnahmen wurden von Herrn Dr. W. Assenmacher (Universität Bonn) an einem Philips CM 300 FEG/UT durchgeführt.

#### 12.1.5 *NMR-Spektroskopie*

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 300 (300 MHz), einem Bruker DPX 300 (300 MHz) und einem Bruker DMX 300 (300 MHz) aufgenommen.

Die Auswertung der NMR-spektroskopischen Daten erfolgte mit der Software von Bruker Topspin V. 3.0. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm (parts per million) und die Kopplungskonstanten in Hz (Hertz) angegeben. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die Verschiebung des verwendeten Lösungsmittels referenziert:

Benzol-d<sub>6</sub>: 7.154 ppm

THF-d<sub>8</sub>: 1.73, 3.58 ppm

Toluol-d<sub>8</sub>: 2.03, 6.98, 7.00, 7.09 ppm

Es werden die üblichen Abkürzungen für die Multiplizitäten verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett, br = breites Signal.

Die temperaturabhängigen NMR-Studien wurden von Frau Beate Römer durchgeführt.

## 12.2 ARBEITSTECHNIKEN

Aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit wurden die Precursor- und die Partikelsynthesen unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Dazu wurden die Arbeiten mit der Standard-Schlenktechnik in einer Argon-Inertgas-Atmosphäre an einer Argon-Vakuumlíne bzw. in Gloveboxen (Fa. MBraun und Fa. BS) durchgeführt. Das verwendete Argon (Fa. Air Liquide, Reinheitsgrad 5.0) wurde durch Überleiten über Molekularsieb (4 Å), Sicapent (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> mit Feuchtigkeitsindikator) und BTS-Katalysator (60 °C, Fa. BASF) getrocknet.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit Hilfe geeigneter Verfahren entweder über Natrium/Kalium-Legierung oder Calciumhydrid getrocknet und destilliert oder einer Trocknungsanlage (Fa. MBraun) entnommen. Alle Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch entgast und unter Argon aufbewahrt.

Die Glasgeräte wurden vor Gebrauch bei 160 °C getrocknet, heiß zusammengebaut, evakuiert (10<sup>-3</sup> mbar) und erneut ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurde mit Argon belüftet.

Während die eingesetzten Feststoffe in einer der Gloveboxen (Fa. MBraun und Fa. BS) portioniert wurden, wurden die Flüssigkeiten mit Hilfe von Einwegspritzen oder mittels der Umdrücktechnik über ein Septum zugegeben.

### 12.3 VERWENDETE CHEMIKALIEN

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben.

1-Dodecanthiol	$C_{12}H_{26}S$	Fa. Sigma-Aldrich
1,2-Dichlorethan	$C_2H_4Cl_2$	Fa. Acros Organics
1,3-Diisopropylbenzol	$C_{12}H_{18}$	Fa. Fluka Chemicals
Ammoniak	$NH_3$	Fa. Air Liquide
Bismut(III)chlorid	$BiCl_3$	Fa. ABCR
<i>n</i> -Butyllithium	$C_4H_9Li$	Fa. Acros Organics
Bromethan	$C_2H_5Br$	Fa. Acros Organics
Diethylamin	$C_4H_{11}N$	Fa. Acros Organics
Dimethylamin	$C_2H_7N$	Fa. Acros Organics
Ethylmethylamin	$C_3H_9N$	Fa. Acros Organics
Hexadecanthiol	$C_{16}H_{34}S$	Fa. Sigma-Aldrich
Hexadecylamin	$C_{16}H_{35}N$	Fa. Acros Organics
Lithiumtriethylhydridborat	$C_6H_{16}BLi$	Fa. ABCR
Magnesium	Mg	Fa. Acros Organics
Natrium	Na	Fa. Merck
Octadecen	$C_{16}H_{36}$	Fa. Sigma-Aldrich
Oleylamin	$C_{18}H_{37}N$	Fa. Acros Organics
Polyethylenglycol	$(C_2H_4O)_n$	Fa. Sigma-Aldrich
Poly(1-vinyl-pyrrolidon)-graft-(1-hexadecen)	-	Fa. ISP
Tellur	Te	Fa. Sigma Aldrich
Triethylchlorsilan	$C_6H_{15}SiCl$	Fa. ABCR
Tri- <i>n</i> -octylamin	$C_{24}H_{51}N$	Fa. Acros Organics
Tri- <i>n</i> -octylphosphan	$C_{24}H_{51}P$	Fa. Sigma-Aldrich

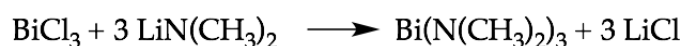
Trioctylphosphinoxid

C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>OP Fa. Sigma-Aldrich

## 12.4 SYNTHESSEN DER PRECURSOREN

### 12.4.1 *Synthese von Tris(dimethylamino)bismutan*

Modifiziert nach Ando *et al.*<sup>[159]</sup>



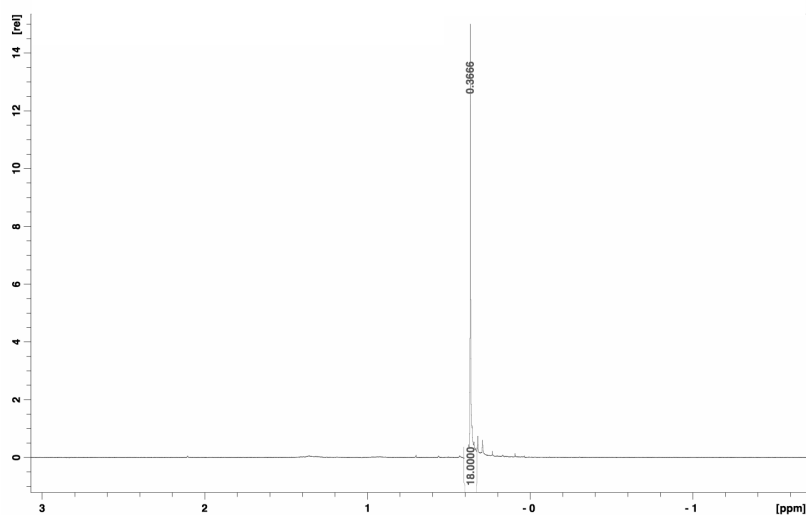
7,88 g (25 mmol) BiCl<sub>3</sub> werden in 75 mL THF suspendiert und mit Hilfe von einem Isopropanol/Trockeneis-Gemisch auf -40 °C gekühlt. Zur gekühlten Suspension werden 3,83 g (75 mmol) LiNMe<sub>2</sub>, das in 75 mL THF gelöst wurde, langsam unter Lichtausschluss zugetropft. LiNMe<sub>2</sub> wurde durch Einleiten von Dimethylamin (Me<sub>2</sub>NH) in *n*-Butyllithium in Hexan hergestellt. Beim Zutropfen des LiNMe<sub>2</sub> entsteht sofort eine schwarz-braune Suspension, die innerhalb von 12 Stunden auf Raumtemperatur gebracht wird.

Anschließend werden 2/3 des Lösungsmittels im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) entfernt, bevor ein Sublimationsfinger aufgesetzt wird. Es folgt das Entfernen des restlichen Lösungsmittels und die gleichzeitige Sublimation des Produktes. Ist das komplette Lösungsmittel verdampft, wird der Rückstand auf 45 °C erwärmt und im dynamischen Vakuum weiter sublimiert. Man erhält 6,3 g (74 %) des Produkts als gelbe, nadelförmige Kristalle. Smp. = 40 °C. Subl.-Temp. (10<sup>-3</sup> mbar) = 45 °C. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = 0,37 (s, 18 H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

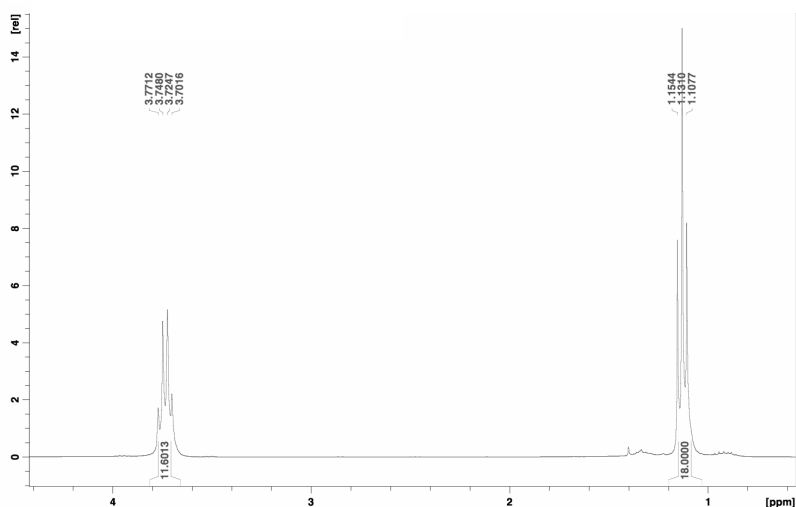
### 12.4.2 *Synthese von Tris(diethylamino)bismutan*

Modifiziert nach Vehkamäki *et al.*<sup>[160]</sup>

Die Synthese von Bi(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub> erfolgt analog zur Synthese von Bi(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. 7,88 g BiCl<sub>3</sub> werden in 75 mL THF suspendiert und mit Hilfe von Isopropanol/Trockeneis auf -40 °C gekühlt. 5,93 g LiNEt<sub>2</sub>, welches aus Diethylamin (Et<sub>2</sub>NH) und *n*-BuLi in Hexan hergestellt wurde, wird in 70 mL THF gelöst und die hellbraune Lösung wird langsam zur gekühlten Suspension getropft. Es entsteht eine gelb-braune Suspension, die für 12 Stunden weiter gerührt wird und langsam auf Raumtemperatur aufgetaut wird. THF wird im Vakuum (10<sup>-3</sup> mbar) entfernt und der ölige, braungrüne Rückstand wird in Hexan aufgenommen. Die Suspension wird mit Hilfe

Abbildung 12.1:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ 

einer  $\text{P}_4$ -Fritte filtriert und man erhält ein orange-rotes Filtrat, welches im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) eingengt wird. Man erhält das Produkt als oranges Öl (6,9 g, 65 %).  $^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT):  $\delta = 1,14$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6,95$  Hz, 18 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ), 3,73-3,74 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,95$  Hz, 12 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ) ppm.

Abbildung 12.2:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$ 

#### 12.4.3 Synthese von Tris(ethylmethyldamino)bismutan

Die Synthese von  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$  erfolgt analog zur Synthese von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ . 6,31 g  $\text{BiCl}_3$  werden in 75 mL THF suspendiert und mit Hilfe von Isopropanol/Trockeneis auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt.  $\text{LiNEtMe}$  wurde aus  $\text{MeEtNH}$  und  $n\text{-BuLi}$  hergestellt. 3,90 g  $\text{LiNEtMe}$  wurden in 70 mL THF gelöst und mit Hilfe eines Tropftrichters zur eiskühlten Lösung zugetropft. Dabei entsteht eine gelb-grüne Suspension, die lang-

sam aufgetaut wird und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Der Feststoff wird mit einer P4-Fritte abgetrennt und man erhält ein gelbes Filtrat. Das Lösungsmittel wird im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und man erhält einen gelbbraunen Rückstand. Dieser Rückstand wird im Vakuum umkondensiert und man erhält 5,1 g (65 %) Produkt als gelbe Flüssigkeit.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , RT):  $\delta = 1,12\text{--}1,17$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,05$  Hz, 9 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ), 3,51 (s, 9 H,  $\text{N}(\text{CH}_3)$ ), 3,55–3,62 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6,95$  Hz, 6 H,  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ ) ppm.

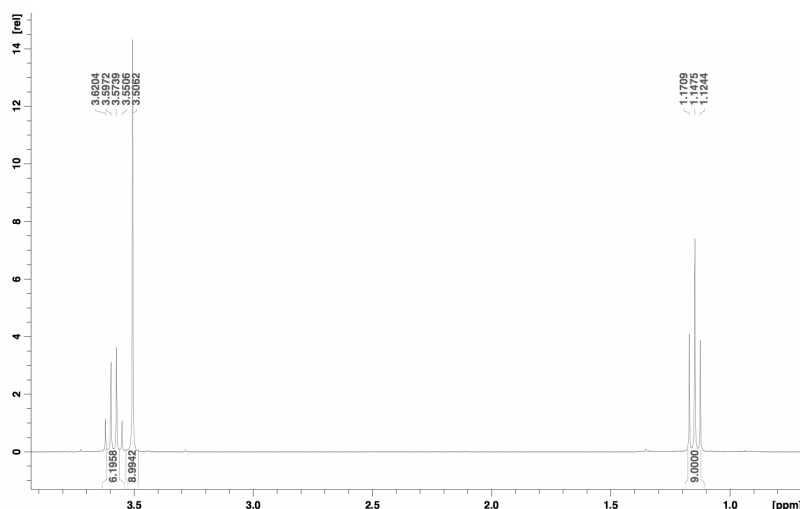
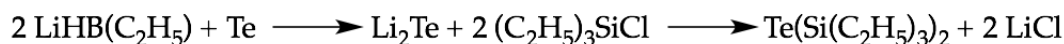


Abbildung 12.3:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$

#### 12.4.4 Synthese von Bis(triethylsilyl)tellurid

Modifiziert nach *Detty et al.*<sup>[161]</sup>



Es wird zunächst eine Suspension aus 12,76 g (100 mmol) Tellurpulver und 150 mL THF hergestellt und diese Suspension mit Hilfe eines Eisbads auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Zur eisgekühlten, grauen Suspension werden 200 mL einer 1 M Lösung aus  $\text{LiH} \cdot \text{BEt}_3$  und THF langsam mit Hilfe eines Tropftrichters zugetropft. Dabei färbt sich die Suspension violett und eine Gasentwicklung ( $\text{H}_2$ ) ist zu beobachten. Nachdem die Lösung komplett zugegeben wurde, wird das Eisbad entfernt und die Suspension für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension verfärbt sich rosa. Anschließend wird sie erneut mit einem Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und 30,14 g (200 mmol)  $\text{Et}_3\text{SiCl}$  wird zügig über einen Tropftrichter zugegeben. Die Suspension verfärbt sich braun und wird, nachdem das Eisbad entfernt wurde, für wei-



tere 20 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Der graue Feststoff (LiCl) wird mit Hilfe einer P<sub>4</sub>-Fritte abgetrennt und man erhält ein klares, hellbraunes Filtrat. Das Filtrat wird unter Lichtausschluss im Vakuum eingengt und der ölig braune Rest destillativ aufgereinigt (Ölbadtemperatur: 130 °C, Kopftemperatur: 112 °C). Man erhält 30,6 g (85 %) des Produkts als klare, farblose Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT):  $\delta$  = 0,79-0,86 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,53 Hz, 12 H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,99-1,04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,45 Hz, 18 H, Si(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

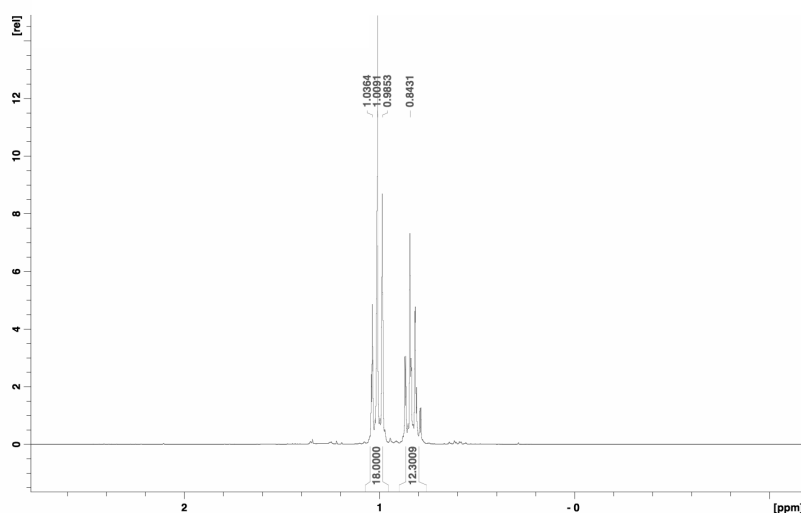
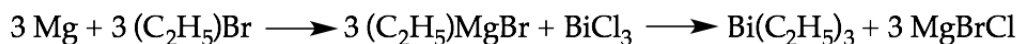


Abbildung 12.4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Te(SiEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### 12.4.5 Synthese von Triethylbismutan

Modifiziert nach King *et al.*<sup>[162]</sup>

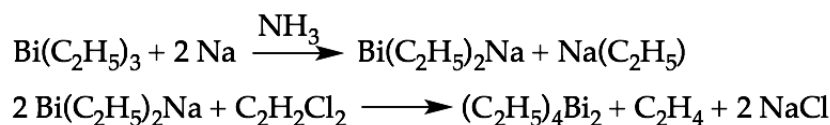


9,36 g (385 mmol) Magnesiumspäne werden in 200 mL Diethylether suspendiert. In einem Tropftrichter werden 40,0 g (126,8 mmol) EtBr in 50 mL Diethylether gelöst und langsam unter Rühren zur Suspension getropft. Das Gemisch beginnt zu siedeln, verfärbt sich grau und wird nach vollständiger Zugabe für 12 Stunden gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Eisbad gekühlt und mit Hilfe eines Pulverschlenks werden 41,95 g (385 mmol) BiCl<sub>3</sub> portionsweise zugegeben. Es entsteht eine graue Suspension, die auf Raumtemperatur gebracht und anschließend für 1 Stunde refluxiert wird. Nach dem Abkühlen wird der graue Feststoff mit

Hilfe einer P<sub>4</sub>-Fritte entfernt und man erhält ein gelb-grünes Filtrat. Das Lösungsmittel wird bei einem Druck von 180 mbar entfernt und das Rohprodukt destillativ gereinigt (p = 25 mbar, Ölbadtemperatur: 90 °C, Kopftemperatur: 58 °C). Man erhält 14,2 g (42 %) des Produkts als eine klare Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = 1,73 (m, 15 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 12.4.6 Synthese von Tetraethyldibismutan

Modifiziert nach King *et al.*<sup>[162]</sup>



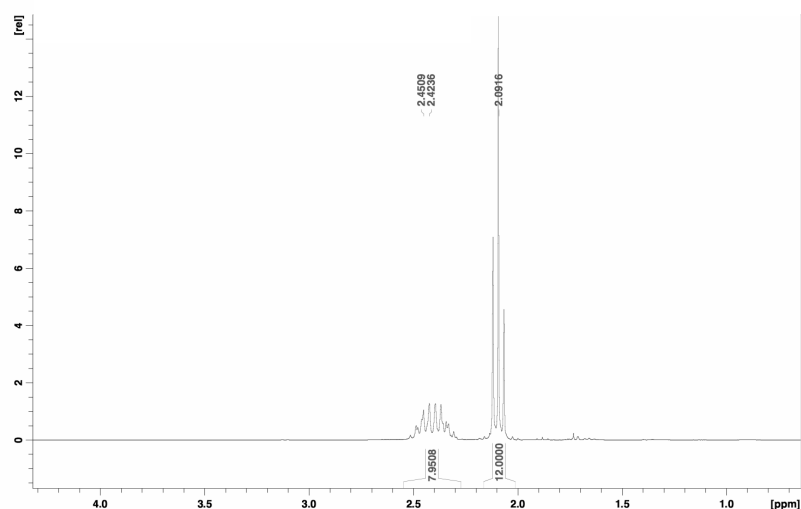
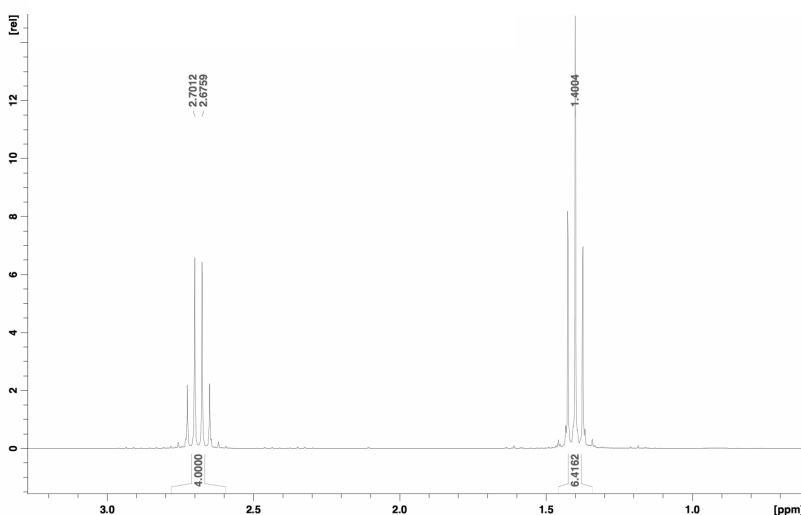
Zu 2,3 g (100 mmol) Na werden bei -45 °C 100 mL NH<sub>3</sub> einkondensiert. Es entsteht eine tiefblaue Lösung, zu der mit einer Spritze 14,8 g (50 mmol) Et<sub>3</sub>Bi gegeben werden. Daraufhin färbt sich die Lösung tiefrot. Diese Lösung wird für 14 Stunden bei -45 °C gerührt. Anschließend werden 4,9 g (50 mmol) 1,2-Dichlorethan vorsichtig hinzugegeben, und es setzt sofort eine heftige Reaktion ein (Gasentwicklung (Ethan)). Die entstandene Suspension wird für weitere 14 Stunden bei -45 °C gerührt, bevor langsam auf -10 °C aufgetaut wird, damit das NH<sub>3</sub> verdampft. Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird auf -30 °C gekühltes *n*-Pentan zum schwarzen Rückstand hinzugegeben. Man erhält eine schwarz-rote Suspension, die mit Hilfe einer P<sub>4</sub>-Fritte filtriert wurde. Man erhält ein rotes Filtrat, welches bei -20 °C im Vakuum eingeengt wird. Man erhält eine rote, ölige Flüssigkeit. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = 2,10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,76 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,42 (m (br), 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 12.4.7 Synthese von Diethylditellurid

Modifiziert nach Morishita *et al.*<sup>[163]</sup>

Diese Verbindung wurde durch M.Sc. Georg Bendt aus dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schulz synthetisiert und für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = 1,40 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,68 Hz, 6 H, Te(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,67-2,70 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,33 Hz, 4 H, Te(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ppm.

Abbildung 12.5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ Abbildung 12.6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ 

## 12.5 SYNTHESEN DER NANOPARTIKEL

Alle Synthesen wurden in der Glovebox unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser durchgeführt. Die Synthesen wurden direkt in einem 35 mL Zentrifugengefäß durchgeführt, um das weitere Aufarbeiten zu erleichtern. Das Zentrifugengefäß ist mit einem Deckel mit Septum verschlossen, um bei der Aufarbeitung nach der Thermolyse Flüssigkeiten hinzufügen oder abziehen zu können.

Nach der Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und es wurden 10 ml MeOH zugefügt. Der Feststoff, der durch die Thermolyse entstanden ist, wird durch Zentrifugation abgetrennt und der Überstand mit Hilfe einer Spritze entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Chloroform gewaschen. Dazu wird

der Feststoff in Chloroform aufgenommen und im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wird der Feststoff erneut durch Zentrifugation abgetrennt.

Zur Analyse mittels REM oder EDX wird der in Chloroform suspendierte Feststoff auf einen Silizium-Wafer aufgetragen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels können die Partikel aus dem Wafer analysiert werden.

Für die XRD-Analyse wird nach der Zentrifugation das Chloroform entfernt und der Feststoff getrocknet.

#### 12.5.1 Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$

##### Temperaturabhängige Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$

Zur Synthese der Nanopartikel werden 31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  in 15 mL DIPB gelöst, wodurch eine gelbe Lösung entsteht. Es erfolgt die Zugabe von 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ , die zu einer grünlichen Suspension führt. Die Suspension wird auf die entsprechende Temperatur erhitzt und unter Rühren für 3 Stunden thermolysiert. Die weiteren Thermolysebedingungen sind in Tabelle 12.2 aufgeführt.

Tabelle 12.2: Versuchsbedingungen der temperaturabhängigen Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$

Precursorverhältnis	Temperatur	Dauer	EDX	XRD
Bi/Te	°C	h		
2:3	30	3	41:59	-
2:3	60	3	45:55	-
2:3	90	3	48:52	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
2:3	120	3	41:59	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$

Die *Hot Injections* werden bei 120 °C in DIPB durchgeführt. Die *Hot Injections* werden im Folgenden mit A, B und C gekennzeichnet.

Bei *Hot Injection A* werden 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in 15 mL DIPB gelöst und auf 120 °C erhitzt. 31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  werden in 2 mL DIPB gelöst und zur heißen Lösung gegeben. Es entsteht eine Suspension, die für 3 Stunden unter Rühren bei 120 °C thermolysiert wird.

Für *Hot Injection* B werden 15 mL DIPB auf 120 °C erhitzt. 31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  werden in je 2 mL DIPB gelöst und zum heißen Lösungsmittel gegeben. Die Thermolyse erfolgt bei 120 °C für 3 Stunden.

*Hot Injection* C erfolgt analog: 15 mL DIPB werden auf 120 °C erhitzt. 31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  gelöst und 2 mL DIPB und 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  ohne Lösungsmittel werden zum heißen Lösungsmittel gegeben. Die Thermolyse erfolgt bei 120 °C für 3 Stunden.

#### *Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln*

Die Reaktionsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tabelle 12.3 zusammengefasst. Die Precursoren (31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) werden bei Raumtemperatur in dem entsprechenden Lösungsmitteln gelöst und das Gemisch wird auf 120 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren für 3 Stunden thermolysiert.

Tabelle 12.3: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Precursorverhältnis Bi/Te	Temperatur °C	Dauer h	EDX	XRD
ohne	2:3	120	3	45:55	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
Oleylamin	2:3	120	3	37:63	-
Octadecen	2:3	120	3	41:59	-
Tri- <i>n</i> -octylamin	2:3	120	3	39:61	-
PEG	2:3	120	3	39:61	-

#### *Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit verschiedenen Eduktverhältnissen*

Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12.4 zusammengefasst.  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  wird in 15 mL DIPB gelöst und auf 100 °C erhitzt.  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  wird in 2 mL DIPB gelöst

und zur heißen Lösung gegeben. Die Thermolyse erfolgt unter Rühren bei 100 °C innerhalb von 3 Stunden.

Tabelle 12.4: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  mit verschiedenen Eduktverhältnissen

$\text{m}(\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3)$	$\text{m}(\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2)$	Bi/Te	Temperatur	Dauer	EDX	XRD
mg	mg	Verh.	°C	h		
68,24	107,44	2:3	100	3	45:55	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
136,48	107,44	4:3	100	3	56:44	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$
68,24	71,63	1:1	100	3	51:49	$\text{BiTe}$
34,12	107,44	1:3	100	3	30:70	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$

#### *Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit verschiedenen capping agents*

Die Thermolysen mit verschiedenen *capping agents* werden bei 120 °C durchgeführt. Die Precursoren (31,53 mg  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und 53,73 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) werden mit den *capping agents* bei Raumtemperatur zusammengegeben. Das Gemisch wird auf 120 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren für 3 Stunden thermolysiert. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12.5 zusammengefasst.

#### *Thermolysen von verschiedenen Bismutprecursoren und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$*

Die Versuchsbedingungen der Thermolysen von Tris(dialkylamino)bismutanen ( $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$  und  $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ ) und Bismuttrichlorid mit 107,44 mg  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  sind in Tabelle 12.6 zusammengefasst. Die Precursoren wurden bei Raumtemperatur in 15 mL DIPB bzw. 15 mL Oleylamin zusammengegeben und auf die entsprechende Temperatur erhitzt, bei der anschließend die Thermolyse stattfand.

#### 12.5.2 *Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$*

Die Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  sind in Tabelle 12.7 zusammengefasst. Die Precursoren (106,84 mg  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und 62,66 mg  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ , bei

Tabelle 12.5: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  mit verschiedenen *capping agents*

<i>capping agent</i>	<b>Bi/Te Verh.</b>	<b>Temperatur °C</b>	<b>Dauer h</b>	<b>EDX</b>	<b>XRD</b>
125 mg PVP*	2:3	120	3	37:63	-
2 mL Oleylamin	2:3	120	3	37:63	-
1 mL Trioctylphosphin	2:3	120	3	53:47	-
1 g Hexadecanthiol	2:3	120	3	37:63	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
1 mL Dodecanthiol	2:3	120	3	37:63	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
0,5 g Hexadecylamin	2:3	120	3	41:59	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ u. $\text{Bi}_4\text{Te}_3$
0,5 g TOPO	2:3	120	3	46:54	-

Tabelle 12.6: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  mit verschiedenen *capping agents*

<b>Precursor</b>	<b>Bi/Te Verh.</b>	<b>Lösungs- mittel</b>	<b>Temp. °C</b>	<b>Dauer h</b>	<b>EDX</b>	<b>XRD</b>
85,07 mg $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$	2:3	DIPB	120	3	42:58	Bi u. Te
76,66 mg $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$	2:3	DIPB	120	3	10:90	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$ u. Te
63,07 mg $\text{BiCl}_3$	2:3	OA	160	14	42:58	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$

15 % Te-Überschuss: 15,4 mg TOP-Te) werden bei Raumtemperatur in den entsprechenden Lösungsmitteln zusammengegeben. Das Gemisch wird auf 100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur unter Rühren thermolysiert.

Tabelle 12.7: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$

Lösungs- mittel	Bi/Te Verh.	Tellur- Überschuss	Temp. °C	Dauer h	EDX	XRD
DIPB	1:1	-	100	3	70:30	$\text{Bi}_2\text{Te}$
DIPB	1:1	-	100	14	66:34	$\text{Bi}_2\text{Te}$
DIPB	1:1	15 %	100	3	65:35	$\text{Bi}_2\text{Te}$
OA	1:1	-	100	3	75:25	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi
OA	1:1	-	100	14	78:22	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi
OA	1:1	15 %	100	3	62:38	$\text{Bi}_2\text{Te}$ u. Bi

### 12.5.3 Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und TOP-Te

Die Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und TOP-Te sind in Tabelle 12.8 zusammengefasst. 53,42 mg  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  werden in 15 mL des entsprechenden Lösungsmittels gelöst und auf die Thermolysentemperatur erhitzt. Zur heißen Lösung wird TOP-Te (bei 10 % Te-Überschuss: 84,85 mg Top-Te, bei 50 % Te-Überschuss: 154,28 mg Top-Te) gegeben und das Gemisch wird unter Rühren thermolysiert.



Tabelle 12.8: Versuchsbedingungen der Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$ 

Lösungs- mittel	Bi/Te Verh.	Tellur- Überschuss	Temp. °C	Dauer h	EDX	XRD
DIPB	2:3	10 %	70	3	58:42	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$ u. Te
DIPB	2:3	10 %	70	14	65:35	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$ u. Te
DIPB	2:3	10 %	90	3	58:42	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$ u. Te
DIPB	2:3	10 %	90	14	70:30	-
DIPB	2:3	50 %	100	3	43:57	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
DIPB	2:3	50 %	120	3	49:51	BiTe
DIPB	2:3	50 %	140	3	57:43	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$
OA	2:3	50 %	100	3	41:59	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$
OA	2:3	50 %	120	3	57:43	BiTe
OA	2:3	50 %	140	3	64:36	$\text{Bi}_4\text{Te}_3$



## Teil IV

# Analytische Methoden



## RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)

---

Die Mikroskopie wird eingesetzt, um die Auflösungsgrenze des menschlichen Auges (0,1 bis 0,2 mm) zu verbessern. Das älteste bekannte Mikroskop ist das Lichtmikroskop, welches sichtbares Licht in Kombination mit Glaslinsen verwendet, um eine Auflösung von 0,2  $\mu\text{m}$  zu erreichen. Das Auflösungsvermögen ist proportional zur Wellenlänge, weshalb der Einsatz von kurzwelliger Strahlung (z.B. ultraviolettes Licht) die Auflösung weiter verbessert. Seit den 1930er Jahren werden Elektronenstrahlen für bildgebende Systeme genutzt.<sup>[164]</sup>

In einem Rasterelektronenmikroskop werden Elektronenstrahlen eingesetzt, um die Oberfläche bzw. die Strukturen an der Oberfläche abzubilden. Der Elektronenstrahl rastert die Oberfläche und löst durch das Eintreffen z.B. Sekundär- (SE) und Rückstreuielektronen (BSE) aus. Diese Elektronen können detektiert werden und man erhält ein indirektes Bild der Probenoberfläche.<sup>[164,165]</sup>

Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 13.1 dargestellt. Ein Rasterelektronenmikroskop besteht im Wesentlichen aus einer Elektronenkanone, die den Elektronenstrahl erzeugt, einem Linsensystem, welches den Elektronenstrahl fokussiert, und einem Detektor.<sup>[165]</sup>

Die Elektronenkanone kombiniert eine Kathode, einen Wehnelt-Zylinder und eine Anode. Es werden thermoionische, Schottky- und Feldemissionskathoden verwendet, um Elektronen zu erzeugen. Standardmäßig wird eine Wolfram-Kathode verwendet, die aus einer dünnen Wolframdrahtschleife besteht. Durch einen Spannungsunterschied an den beiden Enden des Drahtes heizt er sich auf, wodurch an der Spitze des Drahtes eine Elektronenwolke entsteht. Aufgrund des Potentialunterschieds zwischen Kathode und Anode werden die Elektronen stark zur Anode gezogen und dadurch beschleunigt. Der Potentialunterschied wird als Beschleunigungsspannung bezeichnet und liegt zwischen 5 und 30 kV. Der Wehnelt-Zylinder, der sich zwischen Anode und Kathode befindet, bündelt die Elektronen,

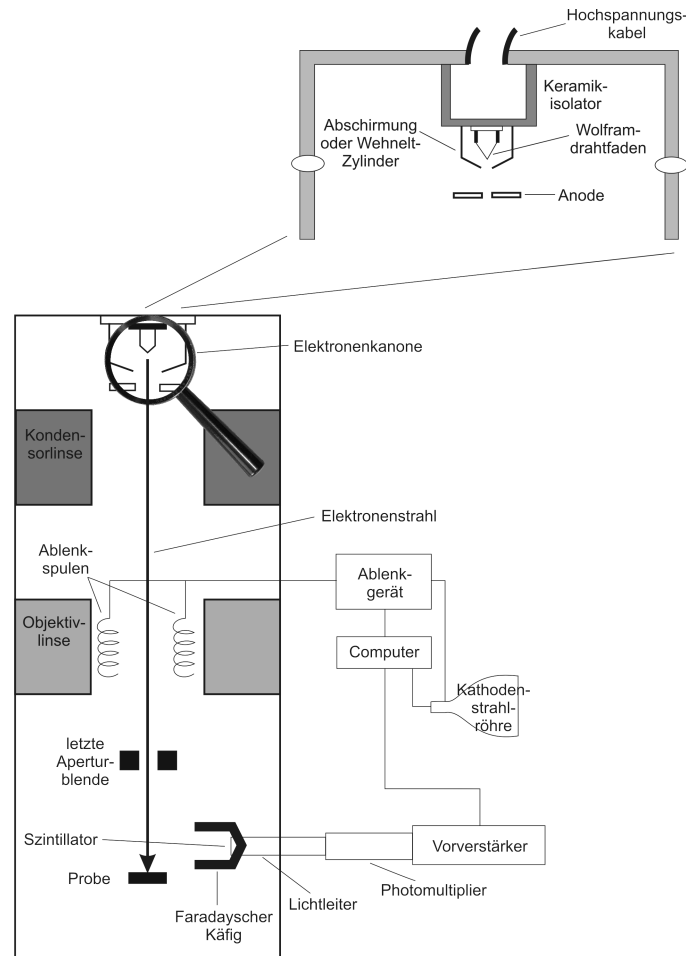


Abbildung 13.1: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops<sup>[165]</sup>

indem eine Spannung von mehreren hundert Volt angelegt wird. Die beschleunigten und gebündelten Elektronen gelangen durch die Anodenöffnung in die elektronenoptische Achse des Geräts und bilden den bildgebenden Elektronenstrahl. Dieser Elektronenstrahl wird mit Hilfe des Linsensystems des Rasterelektronenmikroskops gebündelt und fokussiert. Die Ablenkspulen des Linsensystems erzeugen ein Magnetfeld, durch das der Elektronenstrahl in einem Raster über die Probe gelenkt wird.<sup>[164–166]</sup>

Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen. Einen Teil dieser Wechselwirkungen bilden die Sekundärelektronen, die durch unelastische Stöße zwischen den Elektronen des Elektronenstrahls und den Elektronen der äußeren Atomhülle der Oberflächenatome gebildet werden. Neben den Sekundärelektronen kommt es aufgrund der Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl zur Bildung von Rückstreuelektronen (BSE), Augerelektronen (AE) und Röntgenstrahlung.<sup>[164–166]</sup>

Die Sekundärelektronen werden nur in einem Wechselwirkungsbereich gebildet, der birnen- oder tropfenförmig ist. Dieser Bereich ändert sich in Tiefe und Ausdehnung mit der Beschleunigungsspannung; je höher die Beschleunigungsspannung umso tiefer und breiter ist der Wechselwirkungsbereich. Außerdem trägt die mittlere Ordnungszahl zum Volumen dieses Bereiches bei; je niedriger die mittlere Ordnungszahl umso tiefer und breiter ist der Wechselwirkungsbereich.<sup>[164–166]</sup>

Es können beim Eintritt und Austritt aus der Probenoberfläche Sekundärelektronen entstehen. Die Energie dieser Sekundärelektronen ist gering (2 bis 5 eV), weshalb sie nur in der Nähe der Oberfläche austreten können. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Sekundärelektronen kommt es zum sogenannten Kanteneffekt. An unebenen Oberflächen können mehr Sekundärelektronen aus der Oberfläche austreten, wodurch dieser Bereich heller erscheint (vgl. Abb. 13.2).<sup>[165]</sup>

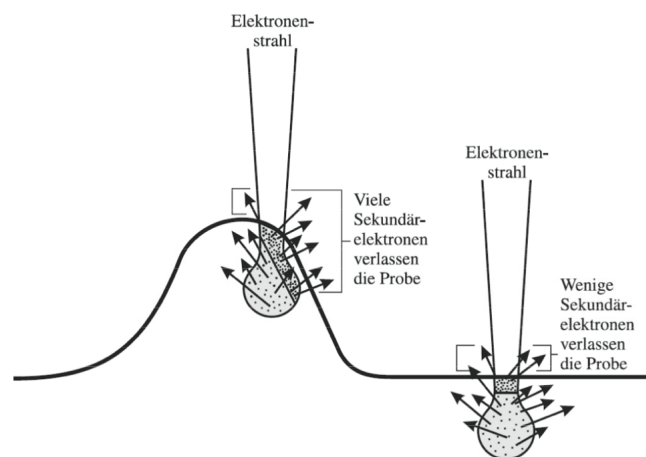


Abbildung 13.2: Entstehung des Kanteneffekts<sup>[165]</sup>

Die Sekundärelektronen, die aus der Probe ausgetreten sind, werden mit Hilfe einer Spannung fokussiert und können in hohen Ausbeuten z.B. mit einem SE-Detektor eingefangen werden. Im Detektor werden die Sekundärelektronen in ein Spannungssignal umgewandelt, ggf. verstärkt und in Bildform wiedergegeben.<sup>[165]</sup>





## ENERGIEDISPERSIVE RÖNTGENSPEKTROSKOPIE (EDX)

---

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie wird in der Regel in Kombination mit der Elektronenmikroskopie verwendet. Die Wechselwirkungen des Primärelektronenstrahls und der Oberfläche der Probe erzeugen neben den Sekundärelektronen, die zur Bildgebung verwendet werden, Rückstreuелеktronen, Augerelektronen und Röntgenstrahlung. Die Röntgenstrahlung ist charakteristisch für jedes Element und kann zur Elementidentifizierung verwendet werden.

Die Röntgenstrahlung entsteht dann, wenn ein Elektron mit ausreichend hoher Energie auf die Oberfläche auftrifft. Das Elektron dringt in das Material ein und schlägt durch einen unelastischen Stoß ein Elektron aus einer inneren Schale des Materials heraus. Es entsteht ein instabiler Zustand, der dadurch stabilisiert wird, dass ein Elektron aus einer äußeren Schale in die entstandene Lücke springt. Bei diesem Prozess wird Energie frei, da die Energie eines Elektrons auf einer äußeren Schale größer ist als die Energie eines Elektrons auf einer inneren Schale. Die freigewordene Energie ist die charakteristische Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge der Energiedifferenz der beiden Schalen entspricht. Wird die freigewordene Energie auf ein anderes Elektron des Atoms übertragen, kann dieses Elektron mit Hilfe dieser zusätzlichen Energie das Atom verlassen. Das Elektron wird als Augerelektron bezeichnet.<sup>[165]</sup>

Die Detektion des freigewordenen Röntgenstrahls erfolgt mit einem Silizium-Halbleiterdetektor, wo die Energie des Röntgenstrahls durch den photoelektrischen Effekt in Elektronen-Lochpaare umgewandelt wird. Die Elektronen-Lochpaare werden in Spannungspulse umgewandelt, die proportional zur Energie des Röntgenstrahls sind. Durch diese Proportionalität kann die Röntgenstrahlung einem Element zugeordnet werden.

Mit Hilfe geeigneter Software kann die energiedispersive Röntgenspektroskopie neben der Qualifizierung auch zur Quantifizierung genutzt werden. Diese Quanti-

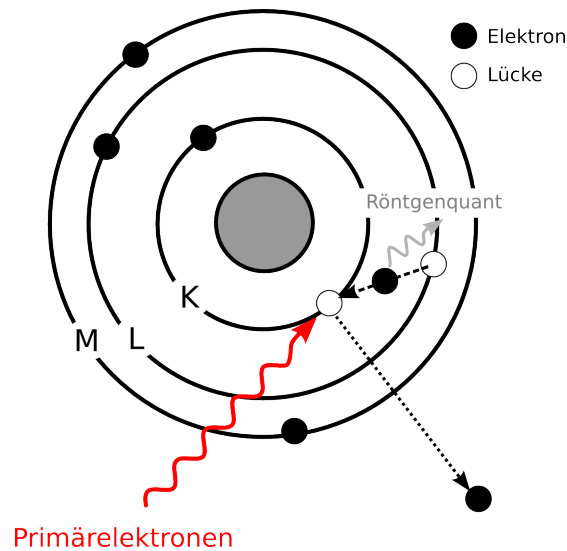


Abbildung 14.1: Entstehung von Röntgenstrahlung

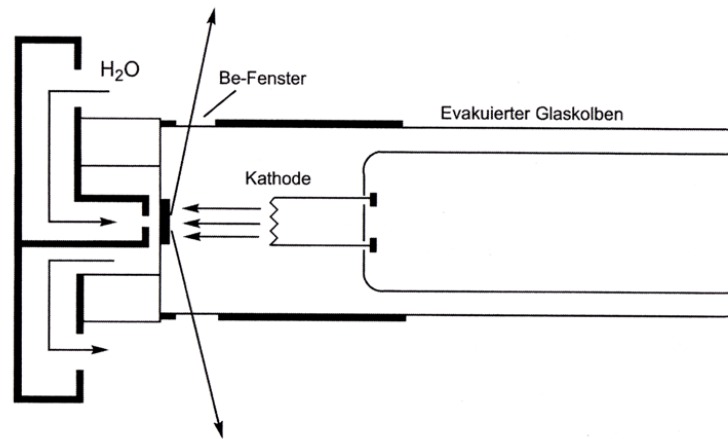
fizierung ist von der Auflösung des Detektors und der Ordnungszahl des Element abhängig. Die Elementaranalyse mittels EDX ist auf Elemente mit einer Ordnungszahl größer oder gleich Kohlenstoff beschränkt. Zudem ist die quantitative Analyse der leichteren Elemente mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet.<sup>[164,165]</sup>

## PULVERDIFFRAKTOMETRIE (PXRD)

---

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) wird zur zerstörungsfreien Strukturaufklärung kristalliner Materialien mittels energiereicher Röntgenstrahlung eingesetzt. Die verwendete Röntgenstrahlung wird in Röntgenröhren erzeugt (vgl. Abb. 15.1), die aus einer Kathode und Anode bestehen. Als Kathode wird ein Wolframdraht eingesetzt, an dem durch Aufheizen eine Elektronenwolke erzeugt wird. Mit Hilfe von Hochspannung wird diese Elektronenwolke als Elektronenstrahl auf die gekühlte Anode gelenkt. Dort kommt es zu Wechselwirkungen mit dem Anodenmaterial, was ein möglichst elementreines Metall (z.B. Cu, Cr, Fe oder Ag) ist. Durch die Wechselwirkungen des Strahls mit der Anode kommt es zur Bildung der sogenannten Bremsstrahlung und der charakteristischen Röntgenstrahlung. Die Bremsstrahlung entsteht durch die Abbremsung der Elektronen des Elektronenstrahls an den Elektronenhüllen der Anodenmetallatome. Die Energieverteilung dieser Strahlung ist breit, sodass sie unterschiedliche Wellenlängen besitzt. Die Bremsstrahlung wird von der charakteristischen Röntgenstrahlung überlagert. Diese Röntgenstrahlung entsteht aufgrund von unelastischen Stößen der Elektronen des Elektronenstrahls mit Elektronen der inneren Schalen des Metallatoms. Durch den Stoß wird ein Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen und die Lücke wird mit einem Elektron einer äußeren Schale aufgefüllt. Da die Elektronen der äußeren Schalen eine höhere Energie haben als die Elektronen der inneren Schalen wird Energie frei (vgl. Abb. 14.1). Diese Energie ist die charakteristische Röntgenstrahlung. Diese Röntgenstrahlung hat eine definierte Wellenlänge, die der Energiedifferenz der beiden Schalen entspricht. Die Wellenlänge ist abhängig vom Anodenmaterial und der Beschleunigungsspannung (Spannung zwischen Kathode und Anode).<sup>[167–169]</sup>

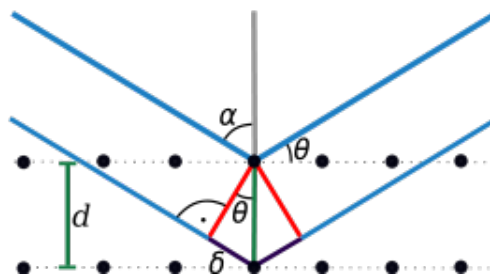
Die Röntgenstrahlung wird durch einen Monochromator und ein Beryllium-Fenster auf die Probe gelenkt. Es kommt zur Beugung der Röntgenstrahlung an den Elek-

Abbildung 15.1: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre<sup>[167]</sup>

tronenhüllen der Atome auf den Netzebenen des Kristalls in verschiedene Richtungen. Zur Beugung kommt es nur, wenn die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der Atomabstände liegt. Die gestreuten Wellen können konstruktiv oder destruktiv interferieren. Je nach Interferenz wird das Signal, welches mit Hilfe eines Röntgendetektors analysiert wird, verstärkt, geschwächt oder ausgelöscht. Zur einer Verstärkung des Signals kommt es, wenn die Phasen der Wellen übereinstimmen. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist. Die Bragg'sche Gleichung lautet:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Da die Wellenlänge  $\lambda$  und der Winkel  $\theta$ , unter dem der Strahl auf die Probe trifft, bekannt sind, kann mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung der Netzebenenabstand  $d$  bestimmt werden (vgl. Abb. 15.2). Die Netzebenen werden mit Hilfe der Miller'schen Indizes ( $h$ ,  $k$ ,  $l$ ) beschrieben, sodass deren Bestimmung indirekt aus der Bragg'schen Gleichung möglich ist.<sup>[167–169]</sup>

Abbildung 15.2: Veranschaulichung der Bragg'schen Gleichung<sup>[8]</sup>

Die Kristallstruktur bzw. die Gitterkonstanten ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) der Probe können mit Hilfe der Miller'schen Indizes berechnet werden, welche die Ebenen und Richtungen in einem Kristall eindeutig identifizieren. Die Lage der Kristallebenen kann durch das Verhältnis der Achsenabschnitte angegeben werden ( $ha : kb : lc$ ) und ihre reziproken Werte ( $\frac{1}{h}a$ ,  $\frac{1}{k}b$ ,  $\frac{1}{l}c$ ) werden zur Beschreibung der Kristallebene herangezogen. Die Miller'schen Indizes können nur ganzzahlige Werte annehmen und das Zahlentriplett, das durch die Kombination der drei Indizes erhalten wird, beschreibt eindeutig die Struktur des Kristalls.<sup>[167]</sup>



## Teil V

### Zusammenfassung und Ausblick





Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass Triethylsilan ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) von den untersuchten *Single Source Precursoren* am besten für die Darstellung von stöchiometrischen Siliziumcarbid-Filmen bei  $1000^\circ\text{C}$  geeignet ist. Die erzeugten Schichten bestehen aus kubischem  $\beta$ -Siliziumcarbid. Sie haben auch einen amorphen Anteil. Die Wachstumsgeschwindigkeit für diese Schichten beträgt  $4,2\text{ }\mu\text{m/h}$  und ist höher als die in der Literatur beschriebenen Wachstumsgeschwindigkeiten.

Des Weiteren konnten bei  $1000^\circ\text{C}$  kristalline Silizium-Filme mit dem Precursor Silan ( $\text{SiH}_4$ ) erzeugt werden. Die Si-Schichten zeigen eine ähnliche Wachstumsgeschwindigkeit wie die SiC-Filme.

Durch die Kombination der Verfahren zur Darstellung von SiC- bzw. Si-Filmen wurden Si/SiC-Multilayer hergestellt (vgl. Abb. 15.3). Diese Multilayer bestehen aus vier bzw. zehn alternierenden Si- und SiC-Schichten. Die einzelnen Schichten zeigen eine klare Grenzfläche und es konnte gezeigt werden, dass keine Diffusion zwischen den Schichten stattfindet. Die Si-Schichten der Multilayer sind kristallin, wohingegen die SiC-Schichten größtenteils amorph sind. Die Kristallinität dieser Schichten könnte durch nachträgliches Tempern bei  $1200^\circ\text{C}$  verbessert werden.

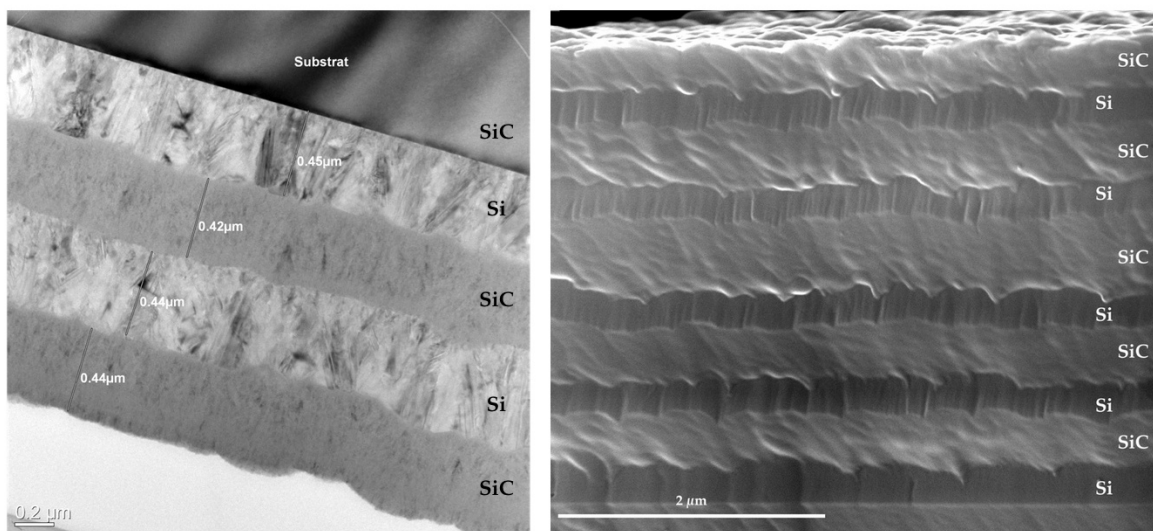


Abbildung 15.3: Si/SiC-Multilayer aus vier bzw. zehn alternierenden Si- und SiC-Schichten

Für eine thermoelektrische Anwendung dieser Multischicht-Systeme ist es notwendig, dass die Dicke der alternierenden Schichten auf ca.  $10\text{ nm}$  verringert wird. Außerdem sollte die Anzahl der Schichten erhöht werden, um eine effektive Streuung der Phononen zu gewährleisten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnten verschiedene Syntheserouten für Bismutellurid-Nanopartikel gezeigt werden. Unter anderem wurde die Thermolyse der Precursoren Tris(dimethylamino)bismutan ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ ) und Bis(triethylsilyl)tellurid ( $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) untersucht. Diese Precursoren bilden ab einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  kristalline Bismutellurid-Partikel. Je nach Eduktverhältnis können Partikel aus verschiedenen Bismutellurid-Phasen ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ) erzeugt werden. So konnten mit einem Precursorverhältnis von 2:3 (Bi/Te) phasenreine, kubische  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 40 nm dargestellt werden (vgl. Abb. 15.4).

Die Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikeln ist durch die Thermolysen von Bismuttrichlorid ( $\text{BiCl}_3$ ) und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  möglich. Die Partikel sind so klein, dass ihre Form nicht identifiziert werden kann (vgl. Abb. 15.4).

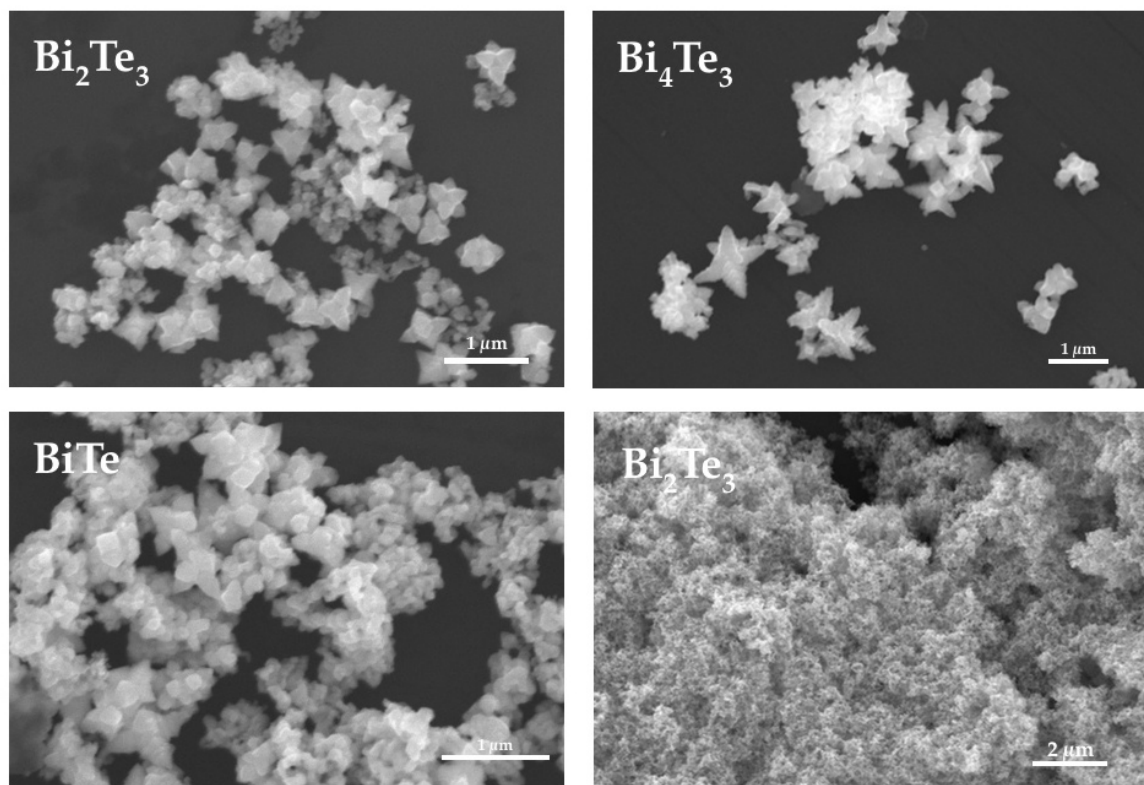


Abbildung 15.4: Bismutellurid-Nanopartikel aus den Thermolysen von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  bzw.  $\text{BiCl}_3$  mit  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$

Zudem wurde gezeigt, dass die Thermolyse von Tetraethyldibismutan ( $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ ) mit Diethylditellurid ( $\text{Et}_2\text{Te}_2$ ) kubische  $\text{Bi}_2\text{Te}$ -Partikel erzeugt. Die Zugabe von Triocetylphosphintellurid (TOP-Te), um einen 15%-igen Tellurüberschuss zu gewährleis-

ten, führt zu sphärischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikeln und nicht zu einem höheren Telluranteil und einer anderen Bismutphase (vgl. Abb. 15.5).

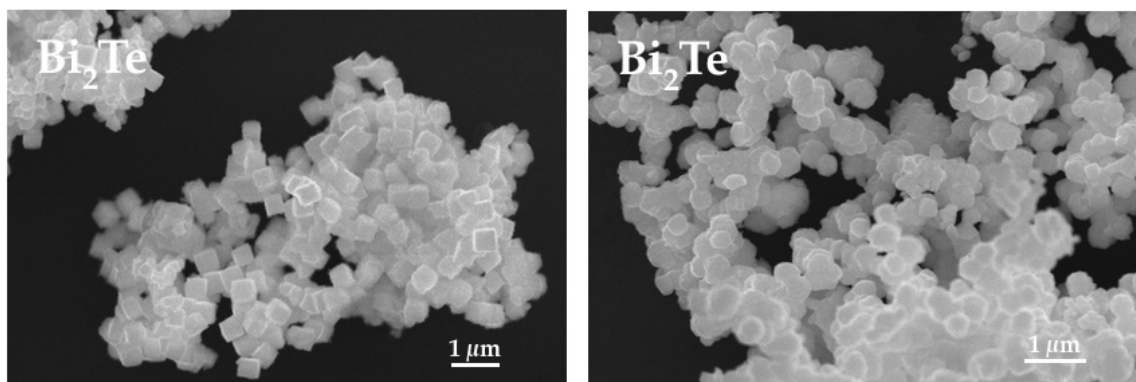


Abbildung 15.5:  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel aus den Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$

Außerdem wurden Thermolysen mit den Precursoren  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und TOP-Te und einem Tellurüberschuss von 50 % durchgeführt. Es wurde gezeigt, dass die Zusammensetzung der Partikel von der Temperatur abhängig ist. Bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  wurden sphärische  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Partikel hergestellt. Beträgt die Thermolysetemperatur  $120^\circ\text{C}$ , werden  $\text{BiTe}$ -Partikel erhalten und bei  $140^\circ\text{C}$  werden  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ -Partikel gebildet (vgl. Abb. 15.6). Dieser Anstieg des Bismutanteils mit steigender Temperatur ist auf die zunehmende Zersetzung von Triethylbismut ( $\text{Et}_3\text{Bi}$ ) zurückzuführen, welches bei der Zersetzung von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  gebildet wird.

Die synthetisierten Bismuttellurid-Nanopartikel ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{BiTe}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$ ) sollten hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer thermoelektrischen Eigenschaften genauer untersucht werden. Die kubischen  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel, die durch die Thermolyse von  $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$  und  $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$  gewonnen wurden, könnten aufgrund ihrer geringen Größe gute thermoelektrische Eigenschaften aufweisen.

Zur Optimierung der Partikelmorphologie könnten bei den Thermolysen mit  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und  $\text{Et}_2\text{Te}_2$  bzw. TOP-Te weitere Einflussfaktoren, wie z.B. *capping agents*, untersucht werden. Diese Additive sind aufgrund ihrer funktionellen Gruppen in der Lage, die Partikelmorphologie zu beeinflussen und eine formkontrollierte Synthese zu gewährleisten. Allerdings gibt es bei der Partikelsynthese unzählige Variationsmöglichkeiten und Einflussfaktoren, sodass weitere Versuche zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse führen sollten.

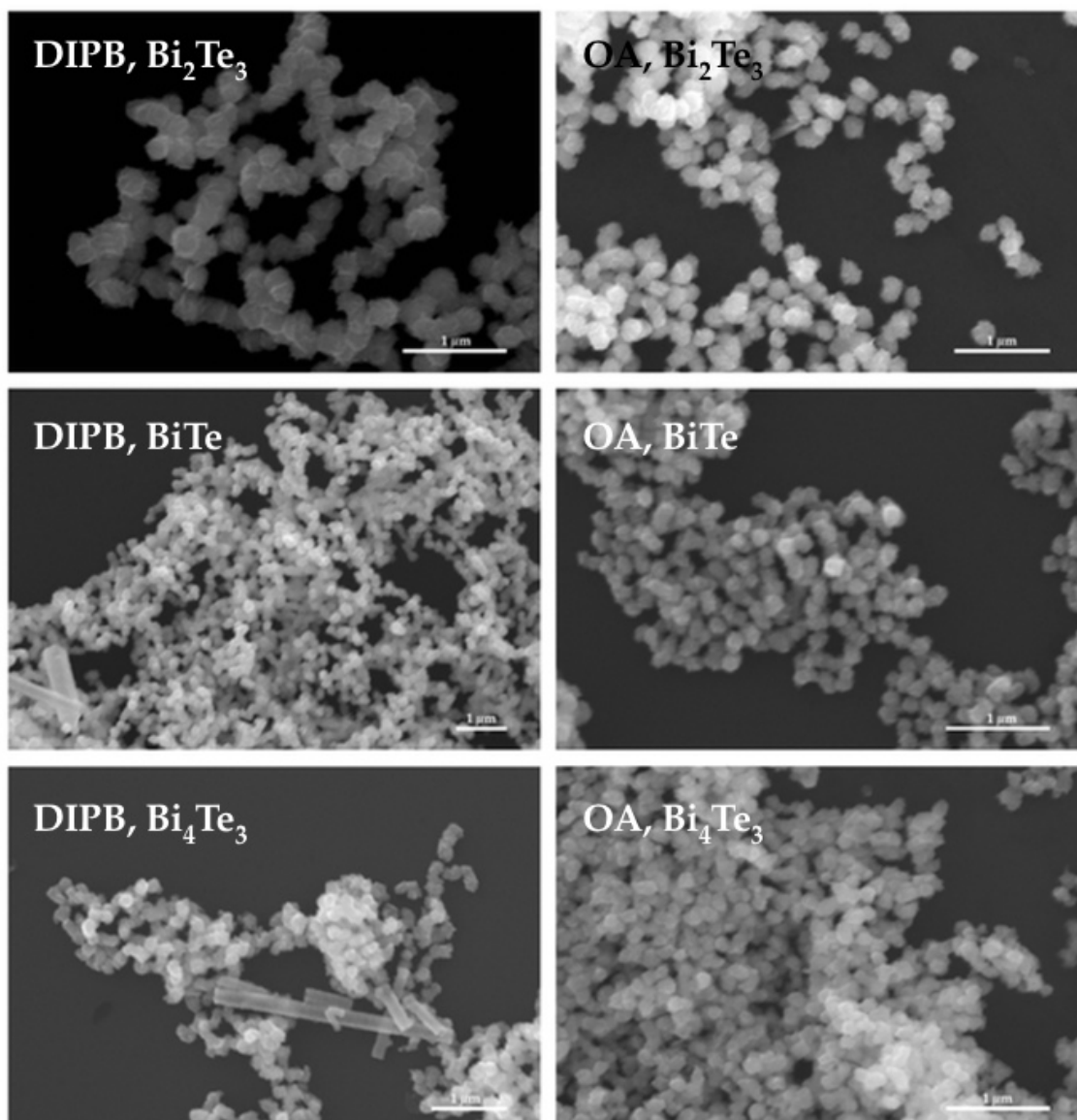


Abbildung 15.6: Bismutellurid-Nanopartikel aus den Thermolysen von  $\text{Et}_4\text{Bi}_2$  und TOP-Te mit 50 % Überschuss an TOP-Te

Teil VI

Anhang



VERZEICHNISSE

---

LITERATURVERZEICHNIS

---

- [1] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2009**, 121(46), 8768–8792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8616–8639.
- [2] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, 24, 288–305.
- [3] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Physik Journal* **2007**, 6(5), 35–41.
- [4] K. Nielsch, J. Bachmann, J. Kimling, H. Böttner, *Adv. Eng. Mater.* **2011**, 1(5), 713–731.
- [5] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [6] R. Alsfasser, C. Janiak, T. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [7] A. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [8] P. Atkins, L. Jones, *Chemical Principles*, 3. Aufl., W.H. Freeman and Company, New York, **2005**.
- [9] B. C. Sales, *Science* **2002**, 295(5558), 1248–1249.
- [10] D. Rowe, *Thermoelectrics Handbook*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2006**.
- [11] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity*, Bd. 121 von *Springer Series in Materials Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.

- [12] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Aufl., Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, **2006**.
- [13] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47(24), 12727–12731.
- [14] R. Venkatasubramanian, T. Colpitts, E. Watko, M. Lamvik, N. El-Masry, *J. Cryst. Growth* **1997**, 170(1-4), 817–821.
- [15] R. Venkatasubramanian, *Phys. Rev. B* **2000**, 61(4), 3091–3097.
- [16] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, *Nature* **2001**, 413(6856), 597–602.
- [17] L.-D. Zhao, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Energ. Environ. Sci.* **2014**, 7(1), 251–268.
- [18] A. Majumdar, *Science* **2004**, 303(5659), 777–778.
- [19] S. Ghamaty, J. Bass, N. Elsner, in *Twenty-Second International Conference on Thermoelectrics - ICT*, **2003** S. 563–566.
- [20] V. Jovanovic, in *13th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm)*, **2012** S. 1159–1169.
- [21] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, *Brit. J. Appl. Phys.* **1954**, 5(11), 386–390.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, X. Sun, Z. Zhang, S. B. Cronin, T. Koga, *Physics of the Solid State* **1999**, 41(5), 679–682.
- [23] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, 82(4), 3045–3067.
- [24] A. Isaeva, B. Rasche, M. Ruck, *Physica Status Solidi (RRL)* **2013**, 7(1-2), 39–49.
- [25] J. E. Moore, *Nature* **2010**, 464(7286), 194–198.
- [26] J. J. Berzelius, *Ann. Phys.* **1824**, 77(5), 1–48.
- [27] K. Liethschmidt, J. Garbes, „Silicon Carbide“ in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 32 Aufl., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, **2012**, S. 603–614.
- [28] C.-M. Zetterling, *Process Technology for Silicon Carbide Devices*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, **2002**.
- [29] V. Dmitriev, *Semiconduct. Semimet.* **1998**, 52, 21–75.
- [30] M. Iwami, *Nucl. Instrum. Meth. A* **2001**, 466(2), 406–411.



- [31] R. Davis, G. Kelner, M. Shur, J. Palmour, J. Edmond, *Proceedings of the IEEE* **1991**, 79(5), 677–701.
- [32] H. Sitzmann, „Siliciumcarbid“, **2011**.
- [33] H. Zhuang, L. Zhang, T. Staedler, X. Jiang, *Chem. Vapor Depos.* **2013**, 19(1-3), 29–37.
- [34] E. Janzén, O. Kordina, *Mater. Sci. Eng. B* **1997**, 46(1-3), 203–209.
- [35] H. Pedersen, S. Leone, O. Kordina, A. Henry, S. Nishizawa, Y. Koshka, E. Janzén, *Chem. Rev.* **2012**, 112(4), 2434–2453.
- [36] I. Golecki, F. Reidinger, J. Marti, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60(14), 1703–1705.
- [37] N. B. Elsner, S. Ghamaty, J. H. Norman, J. C. Farmer, R. J. Foreman, L. J. Summers, M. L. Olsen, P. E. Thompson, K. Wang, in *AIP Conference Proceedings*, , Bd. 316Bd. 316, AIP, **1994** S. 328–333.
- [38] T. Borca-Tasciuc, M. Mazumder, S. C. Teehan, E. Stinzianni, H. Efstathiadis, S. Solovyov, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96(9), 093103.
- [39] D. Caputo, G. de Cesare, A. Nascetti, M. Tucci, *IEEE Transactions on Electron Devices* **2008**, 55(1), 452–456.
- [40] M. Vieira, P. Louro, M. Fernandes, M. Vieira, a. Fantoni, M. Barata, *Thin Solid Films* **2009**, 517(23), 6435–6439.
- [41] N. P. Padture, M. Gell, E. H. Jordan, *Science* **2002**, 296(5566), 280–284.
- [42] E. Bertran, G. Viera, E. Martínez, J. Esteve, *Thin Solid Films* **2000**, 377-378, 495–500.
- [43] G. de Cesare, F. Irrera, F. Lemmi, F. Palma, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 66(10), 1178–1180.
- [44] G. D. Cesare, F. Irrera, F. Palma, M. Tucci, E. Jannitti, G. Naletto, P. Nicolosi, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, 67(3), 335–337.
- [45] M. Topic, H. Stiebig, M. Krause, H. Wagner, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78(16), 2387–2389.
- [46] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 3. Aufl., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2012**.

- [47] A. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [48] A. C. Jones, M. L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition - Precursors, Processes and Applications*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2009**.
- [49] T. Kodas, M. Hampden-Smith, *The Chemistry of Metal CVD*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [50] M. Hitchman, K. Jensen, *Chemical Vapor Deposition - Principles and Applications*, Academic Press, San Diego, **1993**.
- [51] J. Gallie, *Petroleum Refiner* **1944**, (23), 176.
- [52] F. Wöhler, L. Usler, *Lieb. Ann.* **1855**, (94), 255.
- [53] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, (57), 749.
- [54] M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, *Chem. Vapor Depos.* **1995**, 1(1), 8–23.
- [55] R. A. Fischer, *Chem. unserer Zeit* **1995**, 29(3), 141–152.
- [56] H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technology and Applications*, 2. Aufl., Noyes Publications, William Andrew Inc., Norwich, New York, **1999**.
- [57] R. Didchenko, J. D. Alix, R. H. Toeniskoettler, *J. Inorg. Chem.* **1960**, (4), 35.
- [58] B. Harrison, E. H. Tomkins, *Inorg. Chem.* **1962**, (1), 951.
- [59] Monsanto, *US Patent Applications 113,108 and 129,919* **1961**.
- [60] Monsanto, *UK Patent, 1,011,979* **1965**.
- [61] H. M. Manasevit, *Appl. Phys. Lett.* **1968**, (12), 156.
- [62] H. M. Manasevit, *U.S. Patent, 4,368,098C* **1983**.
- [63] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [64] A. Henry, J. ul Hassan, J. P. Bergman, C. Hallin, E. Janzén, *Chem. Vapor Depos.* **2006**, 12(8-9), 475–482.
- [65] T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, *Physica Status Solidi (B)* **1997**, 202(1), 247–262.
- [66] O. Kordina, C. Hallin, A. Henry, J. Bergman, I. Ivanov, A. Ellison, N. Son, E. Janzén, *Physica Status Solidi (B)* **1997**, 202(1), 321–334.

- [67] M. Allendorf, R. Kee, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*(3), 841–852.
- [68] S. Nishino, J. Saraie, „Heteroepitaxial growth of cubic SiC on a Si substrate using the Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> system“ in *Proceedings in Physics* (Hrsg.: M. M. Rahman, C. Y. Yang, G. Harris), 43. Aufl., Springer, Berlin, **1989**, S. 8–13.
- [69] P. Rai-Choudhury, N. P. Formigoni, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*(10), 1440–1443.
- [70] P. Liaw, R. F. Davis, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132*, 642–648.
- [71] K. Ikoma, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*(10), 3028–3031.
- [72] Y. Koshka, H. Lin, G. Melnychuk, M. Mazzola, J. Wyatt, *Mater. Sci. Forum* **2005**, *483-485*, 81.
- [73] Y. Koshka, H.-D. Lin, G. Melnychuk, C. Wood, *J. Cryst. Growth* **2006**, *294*(2), 260–267.
- [74] Y. Koshka, H. Lin, G. Melnychuk, C. Wood, *Mater. Sci. Forum* **2006**, *294*, 260.
- [75] H. Matsunami, S. Nishino, M. Odaka, T. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **1975**, *31*, 72–75.
- [76] W. Muench, I. Pfaffeneder, *Thin Solid Films* **1976**, *31*(1-2), 39–51.
- [77] H. Matsunami, S. Nishino, T. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **1978**, *45*, 138–143.
- [78] S. Nishino, H. Matsunami, T. Tanaka, *J. Cryst. Growth* **1978**, *45*, 144–149.
- [79] G. Dhanaraj, M. Dudley, Y. Chen, B. Ragothamachar, B. Wu, H. Zhang, *J. Cryst. Growth* **2006**, *287*(2), 344–348.
- [80] G. Dhjanaraj, Y. Chen, M. Dudley, M. Zhang, *Mater. Sci. Forum* **2006**, *527-529*, 67.
- [81] Y. Furumura, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*(5), 1255.
- [82] S. Leone, M. Mauceri, G. Pistone, G. Abbondanza, F. Portuese, G. Abagnale, G. L. Valente, D. Crippa, M. Barbera, R. Reitano, G. Foti, F. La Via, *Mater. Sci. Forum* **2006**, *527-529*, 179.
- [83] F. La Via, G. Izzo, M. Mauceri, G. Pistone, G. Condorelli, L. Perdicaro, G. Abbondanza, F. Portuese, G. Galvagno, S. Di Franco, L. Calcagno, G. Foti, G. Valente, D. Crippa, *Mater. Sci. Forum* **2009**, *600-603*, 123.

- [84] F. La Via, G. Izzo, M. Camarda, G. Abbondanza, D. Crippa, *Mater. Sci. Forum* **2009**, 615-617, 55.
- [85] A. Suzuki, K. Furukawa, Y. Higashigaki, S. Harada, S. Nakajima, T. Inoguchi, *J. Cryst. Growth* **1984**, 70(1-2), 287-290.
- [86] I. Chowdhury, M. Chandrasekhar, P. B. Klein, J. D. Caldwell, T. Sudarshan, *J. Cryst. Growth* **2011**, 316(1), 60-66.
- [87] M. MacMillan, M. J. Loboda, G. Chung, E. Carlson, J. Wan, *Mater. Sci. Forum* **2006**, 527-529, 175.
- [88] M. Saidov, K. Shamuratov, M. Kadyrov, *Journal of Crystal Growth* **1988**, 87, 519-522.
- [89] S. Nishino, J. Saraie, *Springer Proc. Phys.* **1989**, 34, 45.
- [90] C. Chiu, S. Desu, C. Tsai, *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 2617.
- [91] V. Zelenin, V. Solov'ev, S. Starobinets, S. Konnikov, V. Chelnokov, *Semiconductors* **1995**, 29, 581.
- [92] P. Lu, J. Edgar, O. Glembocki, P. Klein, E. Glaser, J. Perrin, J. Chaudhuri, *J. Cryst. Growth* **2005**, 285(4), 506-513.
- [93] L. M. Ivanova, P. A. Aleksandrov, K. D. Demakov, V. A. Starostin, S. G. Shermardov, *Inorg. Mater.* **2005**, 41(3), 239-242.
- [94] Y. Avigal, M. Schieber, R. Levin, *J. Cryst. Growth* **1974**, 24-25, 188-192.
- [95] A. J. Steckl, C. Yuan, J. P. Li, M. J. Loboda, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63(24), 3347-3349.
- [96] P. Pirouz, C. Wu, C. Jacob, X. Ning, S. Nishino, *J. Cryst. Growth* **1996**, 158(4), 480-490.
- [97] Y. Kim, K.-W. Lee, K.-S. Yu, *J. Cryst. Growth* **1997**, 179(1-2), 153-160.
- [98] J. Boo, S. Lee, K. Yu, M. Sung, Y. Kim, *Surf. Coat. Tech.* **2000**, 131(1-3), 147-152.
- [99] M. B. Wijesundara, C. R. Stoldt, C. Carraro, R. T. Howe, R. Maboudian, *Thin Solid Films* **2002**, 419(1-2), 69-75.
- [100] A. Steckl, S. Madapura, M. Loboda, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146(3), 1197-1202.

- [101] S. Nishino, *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42(5), 460–462.
- [102] S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, H. Matsunami, *J. Appl. Phys.* **1987**, 61(10), 4889–4893.
- [103] G. de Cesare, F. Irrera, F. Lemmi, F. Palma, *IEEE Transactions on Electron Devices* **1995**, 42(5), 835–840.
- [104] P. Mandracci, F. Giorgis, C. F. Pirri, M. L. Rastello, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70(5), 2235–2237.
- [105] K.-H. Wu, Y.-K. Fang, J.-Y. Fang, J.-D. Hwang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35(1,7), 3836–3840.
- [106] S. Y. Myong, S. S. Kim, K. S. Lim, *J. Appl. Phys.* **2004**, 95(3), 1525–1530.
- [107] S. Y. Myong, K. S. Lim, J. M. Pears, *Applied Physics Letters* **2005**, 87(19), 193509.
- [108] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Nanoscience and Nanometrology: Carbon Nanotubes, Nanographite and Graphene*, Wiley-VCH, Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [109] Q. Zhang, Z. Zhang, Z. Zhu, U. Schwingenschlögl, Y. Cui, *ACS nano* **2012**, 6(3), 2345–2352.
- [110] F. Tuinstra, J. Koenig, *The Journal of Chemical Physics* **1970**, 53(3), 1126–1130.
- [111] A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **2007**, 143(1-2), 47–57.
- [112] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **2009**, 473(5-6), 51–87.
- [113] M. Hitchman, J. Kane, A. Widmer, *Thin Solid Films* **1979**, 59(2), 231–247.
- [114] R. Cadoret, F. Hottier, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64(3), 583–592.
- [115] C. Van Den Brekel, L. Bollen, *J. Cryst. Growth* **1981**, 54(2), 310–322.
- [116] J. Jasinski, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1987**, 38(1), 109–140.
- [117] J. M. Jasinski, S. M. Gates, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24(1), 9–15.
- [118] L. Hicks, M. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **1993**, 47(24), 16631–16634.
- [119] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, *Science* **2002**, 297(5590), 2229–2232.

- [120] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna, *Adv. Mater.* **2007**, *19*(8), 1043–1053.
- [121] Y. Feutelais, B. Legendre, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 591–596.
- [122] D. Teweldebrhan, V. Goyal, A. a. Balandin, *Nano Lett.* **2010**, *10*(4), 1209–1218.
- [123] V. Stavila, D. B. Robinson, M. a. Hekmaty, R. Nishimoto, D. L. Medlin, S. Zhu, T. M. Tritt, P. a. Sharma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*(14), 6678–6686.
- [124] J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang, J. Wen, X. Feng, K. Li, M. Liu, K. He, L. Wang, X. Chen, Q.-K. Xue, X. Ma, Y. Wang, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 574–580.
- [125] M. Neupane, S.-Y. Xu, L. A. Wray, A. Petersen, R. Shankar, N. Alidoust, C. Liu, A. Fedorov, H. Ji, J. M. Allred, Y. S. Hor, T.-R. Chang, H.-T. Jeng, H. Lin, A. Bansil, R. J. Cava, M. Z. Hasan, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*(23), 235406.
- [126] N. Abrikosov, V. Bankina, *Zh. Neorg. Khim.* **1958**, (3), 659.
- [127] P. Imamov, S. Semiletov, *Soviet Phys. Crystall.* **1971**, (15), 845.
- [128] Y. Feutelais, B. Legendre, *Thermochim. Acta* **1998**, *314*(1-2), 35–53.
- [129] U. M. Pelz, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2013**.
- [130] M. R. Buck, R. E. Schaak, *Angew. Chem.* **2013**, *125*(24), 6270–6297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6154–6178.
- [131] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*(1), 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [132] G. Schmid, *Nanoparticles*, 2. Aufl., Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [133] J. N. Lalena, D. A. Cleary, *Principles of Inorganic Materials Design*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
- [134] D. Mijatovic, J. Eijkel, A. van den Berg, *Lab Chip* **2005**, (5), 492–500.
- [135] H. Bönemann, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, (10), 2455–2480.
- [136] Z. Niu, Y. Li, *Chem. Mater.* **2014**, *26*(1), 72–83.

- [137] H. Zhang, M. Jin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2012**, 124(31), 7774–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 7656–7673.
- [138] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72(11), 4847–4854.
- [139] S. K. Bux, J.-P. Fleurial, R. B. Kaner, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, 46(44), 8311–24.
- [140] Q. Wang, M. Safdar, Z. Wang, J. He, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, 25(28), 3915–21.
- [141] A. Soni, Z. Yanyuan, Y. Ligen, M. K. K. Aik, M. S. Dresselhaus, Q. Xiong, *Nano Lett.* **2012**, 12(3), 1203–1209.
- [142] H. Breunig, K. Ebert, R. Schulz, *Z. Naturforsch. B* **1995**, (50b), 735.
- [143] S. Heiman, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2014**.
- [144] S. L. Benjamin, C. H. K. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, E. Koukharenko, W. Levason, G. Reid, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2(14), 4865–4869.
- [145] M. R. Dirmeyer, J. Martin, G. S. Nolas, A. Sen, J. V. Badding, *Small* **2009**, 5(8), 933–937.
- [146] M. Scheele, N. Oeschler, K. Meier, A. Kornowski, C. Klinke, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19(21), 3476–3483.
- [147] M. Scheele, N. Oeschler, I. Veremchuk, K.-g. Reinsberg, A.-m. Kreuziger, A. Kornowski, J. Broekaert, C. Klinke, H. Weller, *ACS nano* **2010**, 4(7), 4283–4291.
- [148] R. Y. Wang, J. P. Feser, X. Gu, K. M. Yu, R. a. Segalman, A. Majumdar, D. J. Milliron, J. J. Urban, *Chem. Mater.* **2010**, 22(6), 1943–1945.
- [149] Q. Yuan, K. Radar, M. M. Hussain, *Chem. Comm.* **2011**, 47(44), 12131–12133.
- [150] M. V. Kovalenko, B. Spokoyny, J.-s. Lee, M. Scheele, A. Weber, S. Perera, D. Landry, D. V. Talapin, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(19), 6686–6695.
- [151] J.-L. Mi, N. Lock, T. Sun, M. Christensen, M. Søndergaard, P. Hald, H. H. Hng, J. Ma, B. B. Iversen, *ACS nano* **2010**, 4(5), 2523–2530.

- [152] M. Saleemi, M. S. Toprak, S. Li, M. Johnsson, M. Muhammed, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22(2), 725–730.
- [153] C. Kim, D. H. Kim, H. Kim, J. S. Chung, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4(6), 2949–2954.
- [154] L. Chen, Q. Zhao, X. Ruan, *Mater. Lett.* **2012**, 82, 112–115.
- [155] R. J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, *Nat. Mater.* **2012**, 11(3), 233–240.
- [156] Y. Min, J. W. Roh, H. Yang, M. Park, S. I. Kim, S. Hwang, S. M. Lee, K. H. Lee, U. Jeong, *Adv. Mater.* **2013**, 25(10), 1425–1429.
- [157] T. J. Groshens, R. W. J. Gedridge, C. K. Lowe-Ma, *Chemistry of Materials* **1994**, 6(6), 727–729.
- [158] T. Groshens, R. Gedridge, R. Scheri, T. Cole, in *Fifteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT '96*, IEEE, **1996** S. 430–434.
- [159] F. Ando, T. Hayashi, K. Ohashi, J. Koketsu, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37(9), 2011–2013.
- [160] M. Vehkamäki, T. Hatanpää, M. Ritala, M. Leskelä, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14(21), 3191–3197.
- [161] M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1982**, 47(7), 1354–1356.
- [162] R. King, J. Eisch, *Organometallic Syntheses*, vol. 3 Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- [163] K. Hamada, H. Morishita, *Syn. React. Inorg. Met.* **1981**, 11(6), 597–607.
- [164] P. Schmidt, *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, expert-Verlag, Remingen, **1994**.
- [165] S. Flegler, J. Heckmann, K. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**.
- [166] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, **1998**.
- [167] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.



- [168] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*, 2. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [169] R. Allman, *Röntgenpulverdiffraktometrie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, 2003.

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

---

Abbildung 2.1	Orbitalenergien eines Atoms, eines Moleküls, eines Festkörpers und Zustandsdichte eines Festkörpers . . . . .	6
Abbildung 2.2	Störstellenhalbleiter: <i>n</i> -Halbleiter, <i>p</i> -Halbleiter . . . . .	7
Abbildung 2.3	Thermoelektrischer Kühler und thermoelektrischer Generator . . . . .	8
Abbildung 2.4	Schematische Darstellung des Elektronen- und Phononentransports in Multilayern und nanostrukturierten Bulkmaterialien . . . . .	10
Abbildung 2.5	ZT-Werte verschiedener Bulkmaterialien . . . . .	11
Abbildung 3.1	Mögliche Positionen in einer dichtesten Packung . . . . .	16
Abbildung 3.2	Einige gebräuchliche Polytypen des Siliziumcarbids . . . . .	17
Abbildung 5.1	Schematische Darstellung eines Hot-Wall und Cold-Wall Reaktors . . . . .	26
Abbildung 5.2	Grundlegende Schritte beim CVD-Prozess . . . . .	28
Abbildung 5.3	Ausbildung der Boundary Layer . . . . .	29
Abbildung 5.4	Wachstumsmechanismen . . . . .	30
Abbildung 5.5	Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Temperatur . . . . .	31
Abbildung 5.6	Homolytische und heterolytische Spaltung . . . . .	33
Abbildung 5.7	Grundlegende Schritte im MOCVD-Prozess . . . . .	34
Abbildung 5.8	CVD-Anlage mit induktiv geheiztem Substrat . . . . .	40
Abbildung 5.9	Schematische Darstellung der CVD-Anlage . . . . .	41
Abbildung 5.10	Graphitsuszeptor (1000 °C) mit Substrat . . . . .	42
Abbildung 5.11	REM-Bilder der Oberflächen der Schichten, die mit Me <sub>4</sub> Si, PhSiH <sub>3</sub> und Et <sub>3</sub> SiH erzeugt wurden . . . . .	44

Abbildung 5.12	REM-Aufnahmen der Querschnitte der Schichten erzeugt mit Hilfe der verschiedenen Precursoren . . . . .	45
Abbildung 5.13	EDX-Linescan der Querschnitte der Schichten erzeugt mit $\text{Me}_4\text{Si}$ , $\text{PhSiH}_3$ und $\text{Et}_3\text{SiH}$ . . . . .	46
Abbildung 5.14	Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit $\text{Me}_4\text{Si}$ . . . . .	47
Abbildung 5.15	Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit $\text{PhSiH}_3$ . . . . .	47
Abbildung 5.16	Röntgendiffraktogramm der SiC-Schicht gewachsen mit $\text{Et}_3\text{SiH}$ . . . . .	48
Abbildung 5.17	Raman-Spektren der SiC-Schichten, die mit den verschiedenen Precursoren gewachsen wurden . . . . .	49
Abbildung 5.18	REM-Aufnahmen der Schichten, die mit $\text{Me}_4\text{Si}$ erzeugt wurden . . . . .	51
Abbildung 5.19	REM-Aufnahme der um $45^\circ$ gekippten Schicht, die bei $1000^\circ\text{C}$ erzeugt wurde . . . . .	52
Abbildung 5.20	REM-Aufnahmen der Risse der Schicht, die bei $1150^\circ\text{C}$ abgeschieden wurde . . . . .	52
Abbildung 5.21	Röntgendiffraktogramme der Schichten, die mit $\text{Me}_4\text{Si}$ erzeugt wurden . . . . .	53
Abbildung 5.22	REM-Aufnahmen der Schichten, die bei verschiedenen Temperaturen mit $\text{Et}_3\text{SiH}$ gewachsen wurden . . . . .	54
Abbildung 5.23	Röntgendiffraktogramme der SiC-Schichten (Precursor: $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) . . . . .	55
Abbildung 5.24	Raman-Spektren der SiC-Filme, die mit dem Precursor $\text{Et}_3\text{SiH}$ bei $1000$ und $1100^\circ\text{C}$ gewachsen wurden . . . . .	56
Abbildung 5.25	Schematische Darstellung des CVD-Reaktors mit veränderter Geometrie . . . . .	57
Abbildung 5.26	REM-Aufnahmen der SiC-Schichten (Abscheidedauer: 30 Sek, 45 Sek, 1 Min, 2 Min) . . . . .	59
Abbildung 5.27	REM-Aufnahmen der SiC-Schichten (Abscheidedauer: 5 Min, 10 Min, 30 Min) . . . . .	60

Abbildung 5.28	Tabelle und Grafik zum Zusammenhang zwischen Abscheidedauer und Schichtdicke zur Bestimmung der durchschnittlichen Wachstumsgeschwindigkeit . . . . .	60
Abbildung 5.29	REM-Aufnahmen der Querschnitte der Filme, die innerhalb verschiedener Zeiten abgeschieden wurden . . . . .	61
Abbildung 5.30	REM-Aufnahmen der SiC-Filme, die mit unterschiedlichen Verdünnungen des Trägergasstromes gewachsen wurde . .	63
Abbildung 5.31	Schematische Darstellung der Abscheidung eines Si-Films mittels CVD mit dem Precursor Silan . . . . .	66
Abbildung 5.32	REM-Aufnahmen der Si-Schichten, die innerhalb verschiedener Abscheidedauern erzeugt wurden . . . . .	68
Abbildung 5.33	REM-Aufnahmen der Querschnitte der Silizium-Filme (10 Minuten und 1 Minute) . . . . .	69
Abbildung 5.34	Röntgendiffraktogramme der Silizium-Filme . . . . .	70
Abbildung 5.35	REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf Si . . . . .	71
Abbildung 5.36	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf SiC . . . . .	72
Abbildung 5.37	EDX-Linescan des Vier-Schichten-Systems auf SiC . . . . .	72
Abbildung 5.38	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts des Vier-Schichten-Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer . . . . .	73
Abbildung 5.39	EDX-Linescan des Vier-Schichten Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer . . . . .	73
Abbildung 5.40	TEM-Aufnahmen des Vier-Schicht-Systems auf SiC mit verlängerter Abscheidedauer . . . . .	74
Abbildung 5.41	EDX-Linescan der Vier-Schichten-Systems auf SiC . . . . .	75
Abbildung 5.42	REM-Aufnahmen der Oberfläche und des Querschnitts eines Zehn-Schichten-Systems auf SiC . . . . .	75
Abbildung 5.43	ESEM-Aufnahme des Querschnitts des Zehn-Schichten-Systems auf SiC . . . . .	76
Abbildung 8.1	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . .	90
Abbildung 8.2	Phasendiagramm Bismut-Tellur . . . . .	91

Abbildung 8.3	Elektronische Zustandsdichten von 3D-, 2D und oD-Materialien . . . . .	92
Abbildung 8.4	Nanokristallwachstum von fcc-Metallen . . . . .	94
Abbildung 8.5	Mechanismus des Kristallwachstums . . . . .	94
Abbildung 10.1	$^1\text{H}$ -NMR der Precursoren $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und deren Produkt $\text{Me}_2\text{N-SiEt}_3$ . . . . .	102
Abbildung 10.2	REM-Aufnahmen der Partikel, die aus $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen (30, 60, 90 und 120 °C) hergestellt wurden . . . . .	104
Abbildung 10.3	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die aus $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen (30, 60, 90 und 120 °C hergestellt wurden . . . . .	105
Abbildung 10.4	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die in der Reaktions- kammer des Diffraktometers erhitzt und abgekühlt wurden	106
Abbildung 10.5	REM-Aufnahmen der Partikel aus den verschiedenen <i>Hot Injections</i> . . . . .	107
Abbildung 10.6	Pulverdiffraktogramme der Partikel aus den verschiede- nen <i>Hot Injections</i> . . . . .	108
Abbildung 10.7	REM-Aufnahme der Partikel, die ohne Lösungsmittel bei 120 °C hergestellt wurden . . . . .	110
Abbildung 10.8	REM-Aufnahmen der Partikel, deren Thermolyse in Oleylamin, Octadecen, Tri- <i>n</i> -octylamin und PEG stattfand .	111
Abbildung 10.9	Pulverdiffraktogramm der Partikel, deren Thermolyse oh- ne Lösungsmittel erfolgte . . . . .	112
Abbildung 10.10	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die in den Lösungs- mitteln Oleylamin, Octadecen, Tri- <i>n</i> -octylamin oder PEG hergestellt wurden . . . . .	113
Abbildung 10.11	REM-Aufnahmen der Partikel, die mit verschiedenen Pre- cursorverhältnissen erzeugt wurden . . . . .	114
Abbildung 10.12	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung . . . . .	115
Abbildung 10.13	TEM-Aufnahmen der Partikel, die mit einem Precursor- verhältnis von 2:3 ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3\text{:Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) erzeugt wurden .	115

Abbildung 10.14	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit verschiedenen Precursorverhältnissen erzeugt wurden . . . . .	116
Abbildung 10.15	REM-Aufnahmen der Partikel, deren Thermolyse mit verschiedenen Additiven erfolgte . . . . .	119
Abbildung 10.16	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Additiven PVP*, Oleylamin und TOP synthetisiert wurden . . . .	120
Abbildung 10.17	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den <i>capping agents</i> Hexadecanthiol, DDT, Hexadecylamin und TOPO synthetisiert wurden . . . . .	121
Abbildung 10.18	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Precursoren $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und deren Reaktionsgemisch nach 20 Stunden . . . . .	123
Abbildung 10.19	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Precursoren $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ und deren Reaktionsgemisch . . . . .	123
Abbildung 10.20	REM-Aufnahmen der Partikel, die mit den Precursoren $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$ bzw. $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ erzeugt wurden .	124
Abbildung 10.21	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Precursoren $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)$ erzeugt wurden . . . . .	125
Abbildung 10.22	REM-Aufnahmen und Pulverdiffraktogramm der Partikel, die bei $160^\circ\text{C}$ in Oleylamin aus $\text{BiCl}_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_3$ erzeugt wurden . . . . .	125
Abbildung 10.23	Mögliche Reaktionsverläufe der Reaktion von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	126
Abbildung 10.24	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Edukte $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}$ , deren Reaktionsgemisch sowie $\text{Et}_2\text{Te}$ . . . . .	127
Abbildung 10.25	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produkt $\text{Et}_2\text{Bi-TeEt}$ bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	128
Abbildung 10.26	REM-Aufnahmen der Partikel, die durch die Thermolysen in DIPB und OA innerhalb von 3 bzw. 14 Stunden erzeugt wurden . . . . .	129
Abbildung 10.27	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die durch die Thermolysen in DIPB und OA innerhalb von 3 bzw. 14 Stunden erzeugt wurden . . . . .	130

Abbildung 10.28	REM-Aufnahmen der Partikel, die mit einem 15-%igen Überschuss an Tellur synthetisiert wurden . . . . .	131
Abbildung 10.29	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit einem 15-%igen Überschuss an Tellur erzeugt wurden . . . . .	131
Abbildung 10.30	REM-Aufnahmen der Partikel, die mit den Precursoren $\text{Bi}_2\text{Et}_4$ und TOP-Te bei verschiedenen Temperaturen (70 und 90 °C) und mit verschiedenen Reaktionszeiten (3 und 14 Stunden) synthetisiert wurden . . . . .	133
Abbildung 10.31	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die mit den Precursoren $\text{Bi}_2\text{Et}_4$ und TOP-Te bei verschiedenen Temperaturen (70 und 90 °C) und mit verschiedenen Reaktionszeiten (3 und 14 Stunden) synthetisiert wurden . . . . .	134
Abbildung 10.32	REM-Aufnahmen der Partikel, die in DIPB bzw. Oleylamin bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden	136
Abbildung 10.33	Pulverdiffraktogramme der Partikel, die in DIPB bzw. Oleylamin bei verschiedenen Temperaturen erzeugt wurden	137
Abbildung 11.1	Bismuttellurid-Nanopartikel, die mit verschiedenen Eduktverhältnissen ( $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ ) erzeugt wurden .	142
Abbildung 11.2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Nanopartikel aus der Reaktion von $\text{BiCl}_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ . . . . .	143
Abbildung 11.3	$\text{Bi}_2\text{Te}$ -Nanopartikel aus den Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	144
Abbildung 11.4	Bismuttellurid-Nanopartikel, die in DIPB oder OA bei verschiedenen Temperaturen aus dem Precursoren $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ synthetisiert wurden . . . . .	145
Abbildung 12.1	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ . . . . .	151
Abbildung 12.2	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{NEt}_2)_3$ . . . . .	151
Abbildung 12.3	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Bi}(\text{NEtMe})_3$ . . . . .	152
Abbildung 12.4	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ . . . . .	153
Abbildung 12.5	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ . . . . .	155
Abbildung 12.6	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	155
Abbildung 13.1	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops .	166
Abbildung 13.2	Entstehung des Kanteneffekts . . . . .	167

Abbildung 14.1	Entstehung von Röntgenstrahlung . . . . .	170
Abbildung 15.1	Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre . . . . .	172
Abbildung 15.2	Veranschaulichung der Bragg'schen Gleichung . . . . .	172
Abbildung 15.3	Si/SiC-Multilayer aus vier bzw. zehn alternierenden Si- und SiC-Schichten . . . . .	177
Abbildung 15.4	Bismuttellurid-Nanopartikel aus den Thermolysen von Bi(NMe <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> bzw. BiCl <sub>3</sub> mit Te(SiEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	178
Abbildung 15.5	Bi <sub>2</sub> Te-Nanopartikel aus den Thermolysen von Et <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> und Et <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> . . . . .	179
Abbildung 15.6	Bismuttellurid-Nanopartikel aus den Thermolysen von Et <sub>4</sub> Bi <sub>2</sub> und TOP-Te mit 50 % Überschuss an TOP-Te . . . . .	180

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 3.1	Mechanische und elektrische Eigenschaften von SiC und anderen Halbleitern . . . . .	18
Tabelle 5.1	Vergleich von klassischer und metallorganischer CVD . . . . .	33
Tabelle 5.2	Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Schichten, die mit den verschiedenen Precursoren erzeugt wurden . . . . .	45
Tabelle 5.3	EDX-Ergebnisse der Schichten, die mit Me <sub>4</sub> Si erzeugt wur- den . . . . .	53
Tabelle 5.4	EDX-Ergebnisse der Schichten, die bei verschiedenen Tem- peraturen mit Et <sub>3</sub> SiH erzeugt wurden . . . . .	55
Tabelle 5.5	EDX-Ergebnisse der Schichten, die mit Et <sub>3</sub> SiH innerhalb verschiedener Zeiten abgeschieden wurden . . . . .	62
Tabelle 5.6	EDX-Ergebnisse der Schichten, die mit verschiedenen Ver- dünnungen gewachsen wurden . . . . .	64
Tabelle 5.7	Vergleich einiger CVD-Prozesse zur Erzeugung von Silizium- Schichten aus Silan oder Disilan . . . . .	67
Tabelle 5.8	Ergebnisse der EDX-Untersuchung der Si-Filme . . . . .	69

Tabelle 7.1	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zum Vergleich der Precursoren . . . . .	83
Tabelle 7.2	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Temperaturabhängigkeit von Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit $\text{Me}_4\text{Si}$ . . . . .	84
Tabelle 7.3	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Temperaturabhängigkeit von Morphologie und Zusammensetzung der Beschichtungen mit $\text{Et}_3\text{SiH}$ . . . . .	84
Tabelle 7.4	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Abhängigkeit von Schichtdicke und Abscheidedauer . . . . .	84
Tabelle 7.5	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen zur Verdünnung des Trägergasstromes . . . . .	85
Tabelle 7.6	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen mit Silan . . .	85
Tabelle 7.7	Versuchsbedingungen zu den Abscheidungen der Multilayer	85
Tabelle 10.1	Vor- und Nachteile von <i>Single</i> und <i>Dual Source Precursoren</i> .	98
Tabelle 10.2	Ergebnisse der temperaturabhängigen Thermolysen . . . . .	109
Tabelle 10.3	Ergebnisse der <i>Hot Injections</i> . . . . .	109
Tabelle 10.4	EDX-Ergebnisse der Partikel, die ohne Lösungsmittel und mit den Lösungsmitteln Oleylamin, Octadecen, Tri- <i>n</i> -octylamin und PEG synthetisiert wurden . . . . .	111
Tabelle 10.5	Ergebnisse der Thermolysen in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	112
Tabelle 10.6	Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen Eduktverhältnissen . . . . .	117
Tabelle 10.7	Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen <i>capping agents</i> . . . . .	122
Tabelle 10.8	Ergebnisse der Thermolysen mit verschiedenen Bismut-Precursoren . . . . .	126
Tabelle 10.9	Ergebnisse der Thermolysen mit $\text{Bi}_2\text{Et}_2$ und $\text{Te}_2\text{Et}_2$ . . . . .	132
Tabelle 10.10	Ergebnisse der Thermolysen mit $\text{Bi}_2\text{Et}_2$ und TOP-Te . . . . .	139
Tabelle 12.2	Versuchsbedingungen der temperaturabhängigen Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ . . . . .	156



Tabelle 12.3	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ in verschiedenen Lösungsmitteln . . . . .	157
Tabelle 12.4	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit verschiedenen Eduktverhältnissen . . . . .	158
Tabelle 12.5	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit verschiedenen <i>capping agents</i> . . . . .	159
Tabelle 12.6	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Bi}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Te}(\text{SiEt}_3)_2$ mit verschiedenen <i>capping agents</i> . . . . .	159
Tabelle 12.7	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	160
Tabelle 12.8	Versuchsbedingungen der Thermolysen von $\text{Et}_4\text{Bi}_2$ und $\text{Et}_2\text{Te}_2$ . . . . .	161

## ABKÜRZUNGEN

---

APCVD	Atmospheric Pressure CVD
BSE	Backscattering Electrons (Rückstreuelektronen)
CBE	Chemical Beam Epitaxy
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DDT	Dodecanthiol
DEG	Diethylglykol
DES	Diethylsilan
DIPB	Diisopropylbenzol
DOS	<i>Density of States</i> (Zustandsdichten)
DSB	1,3-Disilabutan
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ESEM	Environmental scanning electron microscope
Et	Ethyl
HMDS	Hexamethyldisilan
LPCVD	Low Pressure CVD
LPE	Liquid Phase Epitaxy (Flüssigphasenepitaxy)

Me	Methyl
MBE	Molecular Beam Epitaxy (Molekularstrahlepitaxie)
MOCVD	Metallorganische CVD
MTS	Methyltrichlorsilan
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OA	Oleylamin
PECVD	Plasma enhanced CVD
PEG	Polyethylenglykol
PF	Power Factor (Leistungsfaktor)
Ph	Phenyl
PVD	Physical Vapor Deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)
PVP	Polyvinylpyrrolidon
QW	Quantum Wells
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
RTCVD	Raumtemperatur CVD
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SPS	Spark Plasma Sintern
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thioglykolsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOP	Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
TPS	Tripropylsilan
UV	ultraviolett
VIS	visible (sichtbar)
VPE	Vapor Phase Epitaxy
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

## PUBLIKATIONEN

## REFERIERTE PUBLIKATIONEN

1. **Structural Characterization of  $\text{Sb}_2\text{Et}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{Et}_4$** 

A. Kuczkowski, S. Heimann, A. Weber, S. Schulz, D. Bläser, C. Wölper, *Organometallics*, **2011**, 30, 4730.

2. **Chemical Vapor Deposition of Si/SiC Nano multilayer thin films**

A. Weber, R. Remfort, N. Wöhr, S. Schulz, *in Bearbeitung*.

## POSTERBEITRÄGE

1. **Single-source precursors for the synthesis of SiC thin films by MOCVD and PECVD Processes**

A. Weber, R. Remfort, N. Wöhr, S. Schulz, GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2013, Darmstadt, 2013.

2. **Single-source precursors for the synthesis of SiC thin films by MOCVD and PECVD Processes**

A. Weber, R. Remfort, N. Wöhr, S. Schulz, CENIDE-Beirats- und Mitgliederversammlung, Duisburg, 2012.

3. **Single-source precursors for the synthesis of SiC thin films by MOCVD and PECVD Processes**

A. Weber, R. Remfort, N. Wöhr, S. Schulz, 2<sup>nd</sup> German-Japanese Workshop: Nanomaterials for Energy Applications, Duisburg, 2012.

4. **Self-catalyzed Growth of GaSb and Bi Nanowires at Low Substrate Temperatures**

M. Schwartz, A. Weber, S. Schulz, Nanostructured Thermoelectrics: Theory, Model Systems and Controlled Synthesis SPP1386 Winter School, Bremen, 2010.

**5. Novel organometallic precursors for the synthesis of nanoscale Sb- and Bi-containing materials by solution-based and gas phase-based processes**

S. Schulz, S. Heimann, M. Schwartz, A. Weber, Nanofair 8. Internationales Naotechnologie Symposium, Dresden, 2010.

**WORKSHOPTEILNAHME**

**1. Fortbildungsseminar: Nanoanalytik**

CENIDE - Center for Nanointegration Duisburg-Essen, Duisburg, September 2012.

## DANKSAGUNG

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf ihre Art und Weise bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben.

Als erstes danke ich Herrn Prof. Dr. Stephan Schulz für die Betreuung dieser Arbeit, die vielen aufschlussreichen Diskussionen und Ratschläge.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Volker Buck für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein Dank gilt auch Herrn Dipl.-Ing. Jürgen Gündel-Graber für die Durchführung der Röntgendiffraktometrie, Herrn Smail Boukercha für die ESEM-Aufnahmen des Querschnitts und Frau Beate Römer für die Durchführung der temperaturabhängigen NMR-Studien. Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dr. Wilfried Assenmacher (Universität Bonn) für die Durchführung der TEM-Aufnahmen. Zudem danke ich Herrn Dipl.-Ing. Burkhard Hansen für die zahlreichen Hilfestellungen bei technischen, physikalischen und elektronischen Problemen.

Ich danke allen Mitgliedern des AK Schulz für ihre Unterstützung und für das gute Arbeitsklima. Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen Dr. Marcel Schwartz, Dr. Marlene Münch, Dr. Thomas Lostak, Dipl. Chem. Raphaela Schäper, Dipl. Chem. Stefan Heimann, M.Sc Georg Bendt, M.Sc. Monika Rusek und B.Sc. Kevin Kaiser für die zahlreichen spannenden, teilweise hitzigen Diskussionen und für all die anderen Dinge, die nicht die Chemie betrafen. Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Benjamin Gutschank und Dr. Benjamin Lyhs für ihre Unterstützung und die schöne Zeit bedanken.

Mein Dank gilt auch Dr. Nicolas Wöhrle und Dipl. Phys. Reinhard Remfort für die spannende Kooperation.

Außerdem danke ich Frau Dagmar Götz für die Unterstützung bei organisatorischen Problemen.

Bei Dr. Marlene Münch, M.Sc. Georg Bendt, Nina Beitz, Christian Steins und Olaf Weber bedanke ich mich herzlich für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt auch den Mädchen #1 - 5 (Bernadette Biebricher, Susanne Kleinbrahm, Sarah Wanzek, Kristina Wons, Nina Beitz), die für den passenden Ausgleich in und um Essen gesorgt haben.

Außerdem danke ich M.Sc. Christian Steins, der mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand und mich bei der Entstehung dieser Arbeit unterstützt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mich immer unterstützt haben und in jeder Lebenslage für mich da waren.

## LEBENS LAUF

---

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

